

Jeferson Matos Hrenechen

**Síntese, caracterização e propriedades
elétricas de eletrólito sólido a base de
cerato de bário dopado com gadolínio.**

Curitiba

2011

Jeferson Matos Hrenechen

Síntese, caracterização e propriedades elétricas de eletrólito sólido a base de cerato de bário dopado com gadolínio.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do grau de mestre. Programa de pós-graduação em engenharia e ciência dos materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Marcos Antonio Coelho Berton

Curitiba

2011

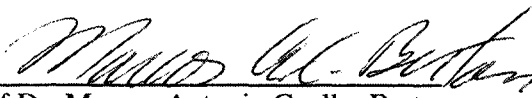


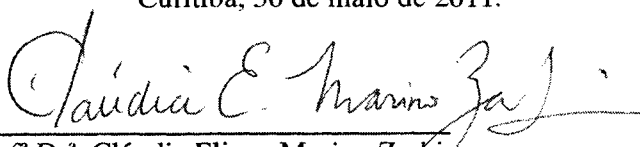
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

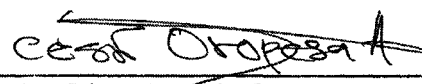
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos trinta dias do mês de maio de 2011, na Sala 1 - LACTEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Marcos Antonio Coelho Berton (UFPR), Cláudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), César Antonio Oropesa Avellaneda (UFPeL). Às 14:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **JEFERSON MATOS HRENECHEN** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ELETRÓLITO SÓLIDO A BASE DE CERATO DE BÁRIO DOPADO COM GADOLÍNIO**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 30 de maio de 2011.


Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton
Orientador


Prof. Dr. Cláudia Eliana Marino Zarbin
Examinadora


Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda
Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado até aqui.

Agradeço aos meus pais, Sergio e Waldete e a minha irmã Cecília por todo o apoio, em todos os momentos. Sem eles este trabalho não teria acontecido.

Agradeço ao meu orientador Dr. Marcos A. C. Berton pelos ensinamentos e pela confiança na minha capacidade de realizar este trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório que estiveram presentes para realização deste trabalho, em especial a Cristiane Gusso e ao Reginaldo Ferreira, pelas longas discussões acerca do trabalho e pela fiel amizade durante esse período.

A UFPR e ao LACTEC pelo auxílio para tornarem possível este trabalho.

A COPEL pela bolsa de mestrado.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho e não foram citados.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1.INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Condução protônica.....	3
2.2 Mecanismo da condução protônica.....	4
2.3 Condução protônica em eletrólito sólido para Células a Combustível de Óxido Sólido.....	7
2.4 Condução protônica em perovskitas.....	9
2.5 Os ceratos e zirconatos de bário - BaCeO ₃ e BaZrO ₃	10
2.6 Métodos de síntese.....	15
3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Preparação das amostras.....	20
4.1.1 Obtenção dos pós de BCZGN.....	20
4.1.2 Sinterização das amostras.....	22
4.2 Técnicas de caracterização.....	23
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	23
4.2.2 Difração de raios-X.....	20
4.2.3 Densidade aparente.....	24
4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29

5.1 Sinterização das amostras de BCG20.....	29
5.2 Difração de raios-X.....	31
5.3 Condutividade do BCG20.....	32
5.4 Estabilidade química do BCG20.....	36
5.5 Sinterização das amostras de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$	40
5.6 Sinterização das amostras de BCZGN.....	41
5.7 Densidade aparente.....	44
5.8 Condutividade do BCZGN.....	44
6. CONCLUSÕES.....	49
7. TRABALHOS APRESENTADOS.....	50
8. TRABALHOS FUTUROS.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação do mecanismo de condução protônica	6
Figura 2.2. Representação de uma célula a combustível de eletrólito protônico	7
Figura 2.3. Representação de uma estrutura do tipo perovskita	9
Figura 3.1. Gráfico da parte imaginária da impedância em função da parte real.....	17
Figura 3.2. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em série....	18
Figura 3.3. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo.....	18
Figura 3.4. Representação de um diagrama de Nyquist idealizado contendo três semicírculos, representando as propriedades do eletrólito.....	19
Figura 4.1. Esquema das reações do processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos	20
Figura 4.2. Diagrama esquemático da síntese do composto BCZGN pelo método dos precursores poliméricos.....	21
Figura 4.3. Perfil do tratamento térmico utilizado no processo de sinterização do composto BCZGN.....	23
Figura 5.1. Micrografia do BCG20 tratado termicamente por 3h. A) 1150 °C; B) 1250 °C; C) 1350 °C; D) 1450 °C e E) 1550 °C.....	30
Figura 5.2. Difratoograma do BCG20 sinterizado a 1550 °C por 3 horas.....	31
Figura 5.3. Espectros de impedância do BCG20 de 400 °C a 550 °C.....	32
Figura 5.4. Espectros de impedância do BCG20 de 600 °C a 700 °C.....	33
Figura 5.5. Espectro de impedância do BCG20 obtidos nas temperaturas entre 400 °C e 700 °C, na região de altas frequências.....	33
Figura 5.6. Gráfico tipo Arrhenius obtido a partir dos valores de condutividade do BCG20 nas temperaturas entre 400 °C e 700 °C.....	36
Figura 5.7. Difratoograma de raios-X do BCG20 (A) antes e (B) após fluxo de CO ₂ a 600 °C por 3 horas.....	37
Figura 5.8. Difratoogramas das amostras com diferentes teores de zircônio após fluxo de CO ₂ a 600 °C por 3 horas.....	38
Figura 5.9. Micrografia do BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Gd _{0,2} O _{2,9} tratado termicamente a 1550 °C por 3 horas.....	40
Figura 5.10. MEV da superfície do BCZGN sinterizado a 1300 °C por 3 horas.....	41

Figura 5.11. EDS realizado na superfície do BCZGN em (A) grãos inferiores e (B) grãos superiores.....	42
Figura 5.12. MEV da fratura do BCZGN sinterizado a 1300 °C por 3 horas.....	43
Figura 5.13. EDS realizado na região de fratura do BCZGN.....	43
Figura 5.14. Espectros de impedância da amostra de BCZGN obtidas nas temperaturas entre 400 °C e 650 °C.....	45
Figura 5.15. Espectro de impedância da amostra de BCZGN obtido a 700 °C.....	46
Figura 5.16. Espectros de impedância na região de altas frequências da amostra de BCZGN realizadas de 400 °C a 700 °C.....	46
Figura 5.17. Gráfico tipo Arrhenius obtido a partir dos valores de condutividade do BCZGN em temperaturas entre 400 °C e 700 °C.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Densidade aparente obtido utilizando o princípio de Arquimedes para amostras de BCG20 tratadas termicamente entre 1150 °C e 1550 °C.....	31
Tabela 5.2. Valores de condutividade obtidos em função da temperatura de BCG20 sinterizado a 1550 °C por 3 horas.....	34
Tabela 5.3. Valores de resistência e condutividade da amostra de BCZGN sinterizada a 1300 °C por 3 horas.....	47

RESUMO

Eletrólitos sólidos à base de cerato de bário dopado com gadolínio foram produzidos utilizando o método dos precursores poliméricos. As amostras foram sinterizadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e densidade aparente pelo método de Arquimedes. A estabilidade química em atmosfera de CO_2 foi estudada por análise de difração de raios-X antes e após fluxo do gás a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Os resultados comprovaram que o cerato de bário dopado com gadolínio não é estável nessas condições. Para resolver o problema da estabilidade química foi adicionado zircônio ao composto, entretanto, a sinterização e a densificação do material foram comprometidas. Para resolver estes problemas, níquel foi adicionado ao composto. Análises de MEV e densidade aparente comprovaram a eficácia do níquel como agente sinterizante. A condutividade das diferentes amostras foi determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica efetuada em atmosfera de ar em uma faixa de temperatura entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se o aumento na condutividade com o aumento da temperatura. Os resultados indicaram que a dopagem com zircônio diminuiu a condutividade protônica da cerâmica na faixa de temperatura estudada. A partir dos valores de condutividade, foi feito um gráfico tipo Arrhenius para determinação da energia de ativação. De acordo com os resultados, o cerato de bário dopado com gadolínio apresenta potencial para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido abastecidas com hidrogênio. Já para células a combustível abastecidas por hidrocarbonetos ou alcoóis, os resultados não são satisfatórios, necessitando a dopagem com outros elementos, como o zircônio, para melhorar as propriedades do eletrólito.

ABSTRACT

Solid electrolytes based on doped barium cerate were produced using the polymeric precursor method. The samples were sintered and characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and density by the Archimedes method. The chemical stability in CO₂ atmosphere was studied by analysis of X-ray diffraction before and after the gas flow at 600 ° C for 3 hours. The results show that the barium cerate doped with gadolinium is not stable under these conditions. To solve the problem of chemical stability zirconium was added to the compound, however, the sintering and densification of the material has been compromised. To solve these problems, nickel was added to the compound. The SEM analysis and density proved the effectiveness of nickel as sintering agent. The conductivity of different samples was determined by electrochemical impedance spectroscopy measurements, performed in air at a temperature range of 400 ° C to 700 ° C. Increase in conductivity with increasing temperature was observed. The results indicated zirconia doped compounds showed lower proton conductivity in the temperature range studied. From the values of conductivity, an Arrhenius graphic was made to determination of activation energy. According to the results, gadolinium doped barium cerate shows potential for application as solid electrolyte in solid oxide fuel cells using hydrogen as fuel. For fuel cells using hydrocarbons or alcohols as fuel, the results are not satisfactory, necessitating doping with other elements, such as zirconium, to improve electrolyte properties.

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas condutoras protônicas vêm ganhando destaque em diversas aplicações, entre elas, como eletrólito sólido em células a combustível. As células a combustível de óxido sólido são dispositivos que convertem eletroquimicamente, combustíveis químicos em energia elétrica, sem emissão de poluentes, e possuem algumas vantagens em relação a outros tipos de células a combustível por terem uma cinética favorável, o que aumenta sua eficiência, e ainda, por operarem a temperaturas altas (aproximadamente 1000 °C), podem fazer a reforma do seu combustível na própria célula, ou seja, são capazes de quebrar as moléculas de água, liberadas na reação da célula, em H_2 e O_2 e reutilizá-los para geração de mais energia [1,2]. Porém, a alta temperatura de operação também traz desvantagens tais como a necessidade de compatibilidade na expansão térmica e a vida útil curta, devido a degradações e processos corrosivos no material, além de não poderem ser usadas ligas metálicas para componentes da célula, o que reduziria o custo desta.

Assim, fica evidente a necessidade da produção de uma célula que opere a temperaturas intermediárias, entre 400 °C e 700 °C. Um caminho promissor para atingir este objetivo é desenvolver eletrólitos sólidos de alta condutividade a estas temperaturas.

Uma classe de materiais condutores protônicos que vem ganhando destaque são as cerâmicas a base de cerato de bário [3,4,5]. O cerato de bário puro não é um bom condutor protônico, mas a sua condutividade protônica aumenta significativamente com a dopagem com cátions aliovalentes na rede da céria. A dopagem é a responsável pela geração de vacâncias de oxigênio, como será visto adiante, que por sua vez são responsáveis pelo aumento da condutividade, pois estão envolvidas no mecanismo de condução. Nesta classe, destacam-se os ceratos de bário dopados com ítria e com gadolínia.

Para que um composto apresente potencial para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível, ele deve ser um bom condutor de íons e mal condutor eletrônico em temperaturas intermediárias, deve possuir alta densidade aparente para evitar a mistura dos gases nos eletrodos da célula e boa estabilidade química em diferentes atmosferas, além de uma rota simples

e eficaz de síntese. A maioria dos resultados publicados sobre o cerato de bário dopado com ítrio ou gadolínio apresentam os compostos preparados pelo método de mistura de óxidos em moinhos de bolas, o qual demanda alta temperatura de sinterização, acima de 1600 °C, e um tempo de sinterização muito longo, tipicamente acima de 10 horas [6,7]. Para reduzir o tempo e a temperatura de sinterização, é sugerido um novo método de síntese: o método dos precursores poliméricos. Neste método, a distribuição de cada componente é homogênea, pois os íons metálicos são completamente dissolvidos na resina polimérica durante o processo, resultando em pós de boa homogeneidade composicional e uma distribuição de tamanho de partículas na escala de nanômetros, ajudando no processo de sinterização. Assim, pelo método dos precursores poliméricos podem-se produzir cerâmicas com alta densidade, o que resulta ser de grande interesse para materiais de eletrólito para células a combustível de óxido sólido.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de uma cerâmica à base de cerato de bário dopado com gadolínio, sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, que apresente alta densificação, alta condutividade protônica e boa estabilidade química, características que potencializam o material para utilização como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido.

Os objetivos secundários são o estudo da estabilidade química em atmosfera de CO₂ para diferentes teores do dopante zircônio, obtenção de um eletrólito com alta densidade (pouco poroso), influência na temperatura de sinterização com a inserção de níquel no material, relação e obtenção entre a temperatura de operação e a condutividade do composto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Condução protônica

A condutividade dos materiais sempre foi alvo de estudos e pesquisas. O primeiro mecanismo de condução estudado foi o eletrônico, que acontece em metais e materiais semicondutores. Posteriormente, o mecanismo de condução iônica, dos íons O^{2-} , foi descoberto em materiais como sódio, potássio, prata e cobre, abrangendo uma gama de aplicações comerciais [8]. O mecanismo de condução protônica em sólidos, íons H^+ , foi amplamente estudado por Iwahara e colaboradores [9]. Tal mecanismo de condução possui aplicações eletroquímicas, tais como em células a combustível de alta temperatura de operação, sensor de hidrogênio e separadores de gás hidrogênio. Alguns materiais apresentam boa condutividade protônica a baixas temperaturas, entretanto, são instáveis a temperaturas acima de 300 °C, pois se decompõem para liberar água [9]. A condução protônica em altas temperaturas foi sugerida após a descoberta da existência de prótons em materiais como CuO, NiO e ZrO_2 em atmosfera contendo hidrogênio a altas temperaturas [10]. Posteriormente, uma alta condutividade protônica foi relatada em óxidos cerâmicos com estrutura do tipo perovskita, tais como o cerato de bário ($BaCeO_3$) e o cerato de estrôncio ($SrCeO_3$) [11]. Outros compostos com diferentes estruturas, tais como óxidos baseados em $KTaO_3$ [12] e Y_2O_3 [13] além de alguns sais, também apresentam condutividade protônica, embora esta não seja tão alta quanto a presente nas perovskitas.

A condutividade protônica em óxidos sólidos como o cerato de bário ou estrôncio depende de alguns fatores, tais como, o tipo de atmosfera e sua pressão parcial. É relatado que em atmosferas de hidrogênio ou vapor de água, a altas temperaturas, a condutividade eletrônica diminui e a condutividade protônica aumenta [9,14,15]. Quando expostos a atmosfera de hidrogênio, estes compostos adquirem condutividade quase puramente protônica, chegando a ordem de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 1000 °C.

A condutividade de uma espécie iônica apresenta uma dependência com a temperatura descrita pela Equação 1:

$$\sigma.T = Ae^{-E_a / k_B T} \quad [1]$$

Esta equação é conhecida como equação de Arrhenius, na qual σ representa a condutividade, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e A é uma constante.

A partir da equação 1, pode-se determinar a energia de ativação do transporte iônico como mostra a Equação 2:

$$\ln(\sigma.T) = \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} + \ln A \quad [2]$$

Em perovskitas baseadas em cerato ou zirconato de bário ou estrôncio a temperaturas intermediárias (400 °C a 700°C) sob atmosfera de vapor de água a condutividade eletrônica pode ser considerada desprezível e a protônica considerada predominante, apresentando energia de ativação variando entre 0,4 e 0,6 eV [16,17]. A energia de ativação associada a condutores iônicos como o óxido de cério (CeO_2) é maior comparada a condutores protônicos, apresentando valores entre 0,6 e 1,2 eV [18], indicando que condutores protônicos, tais como as perovskitas, podem apresentar maior condutividade total comparada a condutores iônicos baseados em óxido de cério em baixas ou temperaturas intermediárias.

2.2 Mecanismo da condução protônica

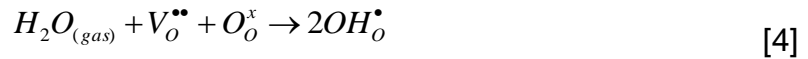
Para que a condução de prótons aconteça em um material é necessário que este possua defeitos químicos, responsáveis por tal condução. Tais defeitos podem ser gerados pelo processo de dopagem, onde se insere um elemento de valência menor em substituição a um de valência maior presente na rede cristalina, fazendo com que vacâncias de oxigênio sejam geradas [19]. O cerato de bário (BaCeO_3) apresenta alta condutividade protônica quando dopado com cátions trivalentes como Y^{3+} , Gd^{3+} e Nd^{3+} devido a geração de

vacâncias de oxigênio neste processo. A incorporação do dopante e a consequente geração de vacâncias de oxigênio ocorrem, utilizando a notação de Kröger e Vink, de acordo com a Equação 3:



onde R representa o cátion trivalente, O_O^x representa o oxigênio em sua posição na rede e $V_O^{\bullet\bullet}$ representa a vacância de oxigênio gerada. Pode-se perceber pela equação 3 que para cada dois cátions inseridos na rede da céria, uma vacância de oxigênio é gerada.

Quando estes materiais são expostos em atmosfera de vapor de água, as vacâncias de oxigênio são preenchidas pelos grupos hidroxila provenientes das moléculas de água, de acordo com a Equação 4:



A condução dos prótons é realizada através destes grupos hidroxila inseridos na rede cristalina do material, fazendo com que o próton migre de uma hidroxila para a subsequente, gerando uma corrente protônica. Este mecanismo de condução protônica é o mais aceito pela maioria dos autores [20-25] e é conhecido como mecanismo de Grotthuss, representado esquematicamente pela Figura 2.1. Quanto maior a quantidade de dopante inserido na rede do material condutor protônico, mais vacâncias de oxigênio são geradas e consequentemente, em atmosfera de vapor de água, mais grupos hidroxila ocupam o lugar das vacâncias. Logo, de acordo com essa teoria, quanto maior a concentração de dopante no material, maior será a condutividade protônica. Entretanto, este fenômeno não acontece. Alguns autores relatam que este fato pode estar relacionado a interação elétrica entre os prótons e os cátions existentes no material [26], além da possibilidade das vacâncias ficarem presas em agregados, o que dificultaria a mobilidade dos defeitos protônicos. Portanto, a condutividade protônica aumenta até certo teor de dopante, decaindo para quantidades superiores a este teor.

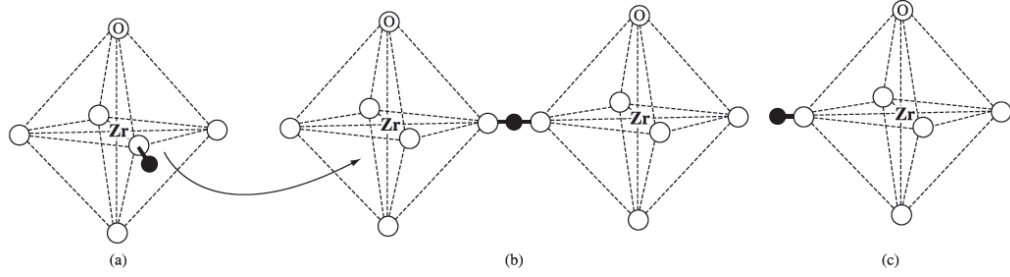


Figura 2.1. Representação do mecanismo de condução protônica [8].

É relatado na literatura que materiais com estrutura do tipo perovskita, como o BaCeO_3 e o BaZrO_3 possuem condutividade protônica dependente da temperatura, tendo em vista que os prótons são termicamente ativados. Porém a dependência da condutividade não se restringe somente a temperatura, mas também a pressão parcial de oxigênio e vapor de água presente na atmosfera. Aplicando a lei de ação das massas à reação de equilíbrio da Equação 5, podemos obter a relação da concentração dos defeitos protônicos com a pressão de vapor de água:

$$[\text{OH}_o^\bullet]^2 = K_{\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{V}_o^{\bullet\bullet}] [\text{O}_o^x] \quad [5]$$

A baixas pressões parciais de oxigênio, a condutividade total do material aumenta devido ao aumento da condutividade eletrônica. Este aumento ocorre devido a evaporação de oxigênios da rede cristalina, deixando elétrons livres no material [15]. A equação que descreve tal reação a baixas pressões de oxigênio e a reação de equilíbrio associada, obtida pela lei de ação das massas, são mostradas abaixo:



$$[e']^2 = K_e p_{\text{O}_2}^{-1/2} [\text{O}_o^x] [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]^{-1} \quad [7]$$

Pode-se observar pela Equação 7 que para pressões de oxigênio muito baixas, a concentração de elétrons é alta, culminando em uma alta condutividade eletrônica. Para pressões de oxigênio mais elevadas, a condutividade eletrônica é mais baixa, tornando a condutividade protônica predominante.

2.3 Condução protônica em eletrólito sólido para Células a Combustível de Óxido Sólido

Materiais que possuem condutividade protônica têm ganhado destaque em diversas aplicações tais como sensores de hidrogênio, componentes eletrônicos, micro reatores eletroquímicos e como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido [20,27].

Células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cell) são dispositivos que convertem eficientemente energia química em energia elétrica. Este tipo de célula caracteriza-se por possuir todos seus componentes cerâmicos e operar a altas temperaturas (600 °C a 1000 °C). Na figura 2.2 é representado um desenho esquemático de uma célula a combustível de eletrólito protônico com seus componentes e seu funcionamento.

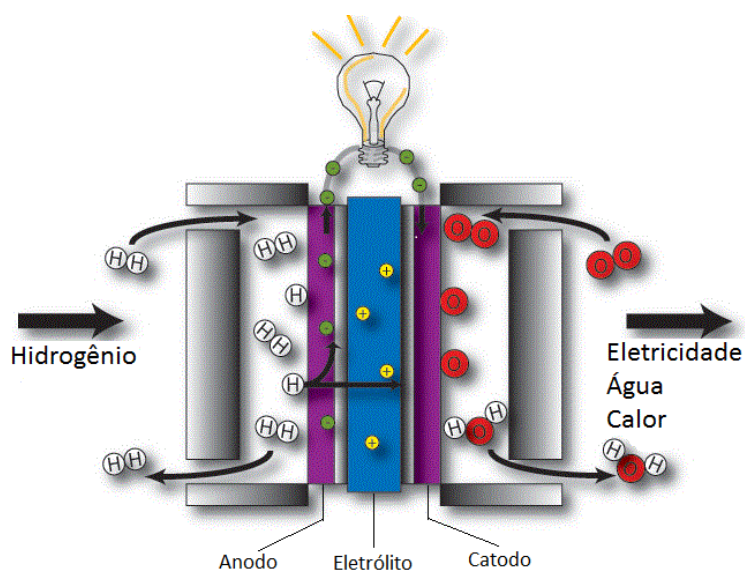


Figura 2.2. Representação de uma célula a combustível de eletrólito protônico.

O combustível utilizado, usualmente gás hidrogênio, entra na célula em contato com o anodo, onde se oxida separando-se em prótons e elétrons, de acordo com a Equação 8:



Os elétrons são forçados a fluir por um circuito externo tendo em vista que o eletrólito deve ser um isolante para a passagem de elétrons e condutor para

a passagem de íons, fazendo com que tais elétrons entrem em contato com o gás oxigênio presente no catodo. A Equação 9 representa a redução do oxigênio que acontece no catodo:



A reação global da célula é feita somando as reações 8 e 9 que ocorrem em ambos os eletrodos da célula, resultando em:



Pode se observar que o único resíduo do processo é água, o que mostra que a geração de energia elétrica por células a combustível é limpa por não emitir poluentes. Porém, para que esta reação ocorra é necessário o contato entre os gases, ou seja, é necessário que um dos íons migre através do eletrólito, passando de um eletrodo ao outro. Duas maneiras são possíveis: condução de íons O^{2-} (condução iônica) ou condução de íons H^+ (condução protônica).

A condução iônica acontece através da migração dos íons O^{2-} do catodo para o anodo, fazendo com que a reação de formação da água aconteça no anodo. Uma característica que o eletrólito deve possuir para que a condução iônica ocorra é a geração de vacâncias de oxigênio no material, responsáveis pela condução dos íons O^{2-} . Este tipo de condução é observado em materiais com estrutura fluorita, tais como óxido de cério ou zircônia estabilizada com ítria. É descrito na literatura que compostos a base de céria quando dopados com elementos terras raras, por exemplo, ítrio, gadolínio, samário e neodímio, apresentam alta condutividade iônica, normalmente superior aos compostos não dopados [1,2,26]. Outras estruturas que apresentam este tipo de condução são óxidos com estrutura Aurivillius (BIMEVOX – óxidos a base de bismuto) e óxidos com estrutura relacionada a fluorita, como os compostos com estrutura do tipo pirocloro ($A_2B_2O_7$, A: metal de terra rara, B: cátion, $Gd_2Ti_2O_7$) [1,2].

A condução protônica ocorre com a migração de prótons do anodo para o catodo resultantes da oxidação do gás hidrogênio. Células a combustível com condução protônica apresentam uma vantagem com relação às com condução

iônica que é a formação de água no catodo, evitando que o combustível seja diluído e aumentando conseqüentemente a eficiência de operação da célula. O mecanismo de condução protônica mais aceito é o mecanismo de Grotthuss [20-25], já verificado em compostos a base de cerato de bário, no qual os íons H^+ são conduzidos entre a hidroxila OH^- e O^{2-} adjacentes com subsequente reorientação da hidroxila. O mecanismo foi apresentado anteriormente. Compostos cerâmicos que apresentam este tipo de condução possuem, quase sempre, estrutura do tipo perovskita ABO_3 (figura 2.3) como $BaCeO_3$, $SrZrO_3$ e $CaTiO_3$.

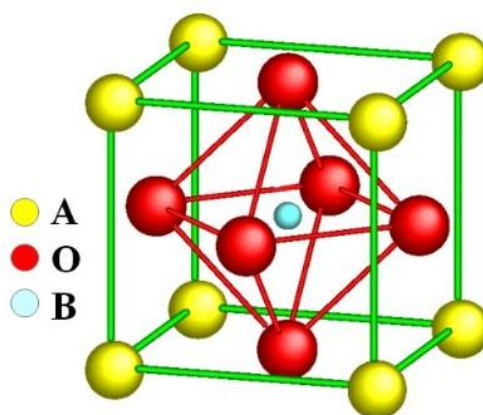


Figura 2.3. Representação de uma estrutura do tipo perovskita.

2.4 Condução protônica em perovskitas

O nome perovskita é atribuído a um grupo específico de óxidos de fórmula geral ABO_3 e estrutura cristalina similar. A família de óxidos perovskitas possui uma grande variedade de combinações de elementos químicos devido aos elementos com pequeno raio iônico que ocupam os sítios A da rede cristalina e os elementos com grande raio iônico ocupam os sítios B, sendo que, na configuração ABO_3 , o sítio A pode ser ocupado por cátions M^+ (Na, K), M^{2+} (Ba, Sr, Ca), M^{3+} (Fe, La, Gd) e o sítio B pode ser ocupado por M^{5+} (Nb, W), M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou M^{3+} (Mn, Co, Ga) [8,28].

A estrutura perovskita, como é representada na figura 2.3, é cúbica, com os cátions do sítio A presentes nos vértices do cubo, os cátions do sítio B presentes no centro e os íons oxigênios nas faces. Entretanto, devido a grande diferença de raios iônicos dos elementos que compõem a estrutura e ainda a

diferentes condições de temperatura e pressão, existem variações na estrutura das perovskitas, podendo passar de cúbica para ortorrômbica ou romboédrica [29].

Muitos pesquisadores vêm estudando materiais com estrutura perovskita condutores protônicos para diversas aplicações. Fukui e colaboradores [30] estudaram o composto $\text{Ba}(\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_{3-\delta}$, com $0 \leq x \leq 0,4$, sinterizado a 1650°C por 2 h, obtendo condutividade de cerca de 100 mS.cm^{-1} na faixa de temperatura entre 500°C e 700°C para todos os compostos, sob atmosfera de hidrogênio úmido, sendo que a maior condutividade foi encontrada para o composto $\text{Ba}(\text{Pr}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})\text{O}_{3-\delta}$.

Yuan e colaboradores [31] trabalharam com o composto $\text{SrCe}_{0,95-x}\text{Zr}_x\text{Tm}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,4$, sinterizados a 1525°C por 20 h, obtendo condutividade total, sob atmosfera de oxigênio, de aproximadamente 40 mS.cm^{-1} para o composto $\text{SrCe}_{0,95}\text{Tm}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ a 900°C , sendo que em atmosfera contendo hidrogênio, esta condutividade torna-se predominantemente protônica, com valor de 10 mS.cm^{-1} para o composto $\text{SrCe}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Tm}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ na mesma temperatura.

Estudos têm sido realizados focando perovskitas complexas $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ e $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''\text{O}_9$ onde A é um cátion divalente, B' pode ser um cátion divalente ou trivalente e B'' é um cátion pentavalente. Um exemplo destes compostos é o $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$, estudado por Marion e pesquisadores [32] que possui condutividade de cerca de 2 mS.cm^{-1} a 400°C .

2.5 Os ceratos e zirconatos de bário - BaCeO_3 e BaZrO_3

A condutividade do cerato de bário (BaCeO_3) é aumentada quando átomos de cério da rede cristalina são substituídos por cátions trivalentes, tais como Ítrio, Gadolínio e Samário, devido à geração de vacâncias de oxigênio, responsáveis pelo transporte dos íons dentro do material. Os principais dopantes são aqueles que possuem raio iônico próximo ao raio iônico do Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}} = 0,97 \text{ \AA}$) [8].

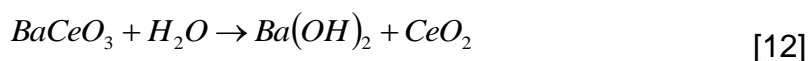
Estudos recentes mostraram que o cerato de bário apresenta condutividade eletrônica do tipo *p* (buraco) em atmosfera oxidante desde que

não contenha hidrogênio ou vapor d'água [9]. Como já mencionado anteriormente, com o aumento da temperatura, em atmosfera de hidrogênio ou vapor d'água, ocorre a redução da condutividade eletrônica e o surgimento da condução protônica.

Estudos realizados por Ouzauit *et al* [33], apontaram a condutividade total do cerato de bário não dopado, em atmosfera de ar, como $2,49 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ a 150°C , sendo que a 950°C este valor aumenta para $1,55 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. A energia de ativação apresentou valores diferentes para diferentes faixas de temperatura, sendo que entre 150°C e 450°C o valor encontrado foi $0,21 \text{ eV}$ e entre 450°C e 950°C o valor foi $0,94 \text{ eV}$. Embora os autores não tenham explicado a mudança na energia de ativação, outros autores relatam que este fenômeno possa estar relacionado à ocorrência de uma transição de fase ordem/desordem que faz com que os sítios de oxigênio que interagem com os prótons na rede se tornem desordenados. Outra possibilidade pode estar relacionada com uma mudança no mecanismo de condução. [34]

Gusso [34] realizou medidas de condutividade em atmosfera de ar para o cerato de bário dopado com ítria ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$), encontrando o valor de $2,55 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 400°C e $15,07 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 700°C com energia de ativação de $0,33 \text{ eV}$ na faixa de temperatura entre 400°C e 700°C . O composto foi produzido utilizando o método dos precursores poliméricos e sinterizado a 1550°C por 3 h em atmosfera de ar, alcançando densidade aparente de 95,6% em relação à densidade teórica. Também trabalhando com perovskitas, Kuwano [35] e colaboradores obtiveram condutividade de $5,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 250°C para o composto $\text{Ba}_{0,975}\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ em atmosfera de ar. O material foi obtido utilizando o método de reação de estado sólido e sinterizado a 1550°C por 10 horas em atmosfera de ar. Estudos semelhantes foram realizados por Ricote e colaboradores [36], que fizeram medidas elétricas para diferentes composições de cerato e zirconato de bário dopado com ítria, obtidos por reação de estado sólido e sinterizados a 1700°C por 6 horas em atmosfera de ar, alcançando condutividades de $1,18 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 500°C e $1,66 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 600°C , para o composto $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, e $7,42 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 500°C e $11,71 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 600°C , para o composto $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

A alta condutividade protônica do cerato de bário torna-o promissor para aplicação em dispositivos como sensores de hidrogênio e eletrólito sólido em células a combustível, como mencionado anteriormente, entretanto, somente a alta condutividade não é suficiente para garantir a sua aplicação. Portanto, outras características, como estabilidade química frente a diferentes atmosferas, sinterização e densificação devem ser levadas em conta. Estudos foram realizados [36,37,38,39] para testar a estabilidade química do cerato de bário em atmosfera de CO₂ e H₂O, mostrando que o composto não é estável em tais atmosferas, decompondo-se segundo as equações 11 e 12:



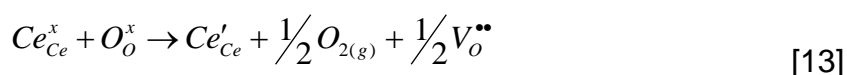
O zirconato de bário (BaZrO₃) possui a característica de não decompor-se em atmosferas de CO₂ e H₂O, porém, não possui condutividade protônica tão elevada, além de necessitar temperaturas maiores para sua sinterização, comparado ao cerato de bário. Tendo em vista a alta condutividade protônica do cerato de bário e a boa estabilidade química do zirconato de bário, diversos estudos [36,37,38,39] têm sido feitos com uma mistura destes compostos visando um material que apresente ambas as características, resultando num composto com fórmula geral BaCe_xZr_{1-x}O₃, onde x deve ser um número entre 0 e 1.

Ryu e Haile [38] obtiveram a estabilidade química frente à atmosfera de CO₂, na faixa de temperatura de 400 °C a 1400 °C, para as composições BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Nd_{0,1}O₃ e BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Gd_{0,1}O₃. Os compostos foram obtidos por reação de estado sólido e as temperaturas de sinterização utilizadas foram 1650 °C para as amostras dopadas com neodímia e 1550 °C para as amostras dopadas com gadolínia. Azad e Irvine [39], também estudando a estabilidade química de ceratos e zirconatos de bário, obtiveram compostos dopados com escândia por reação de estado sólido. As amostras foram sinterizadas a 1600 °C. As medidas de estabilidade química em atmosfera de CO₂ apontaram que as composições BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Sc_{0,2}O_{3-δ} e BaCe_{0,45}Zr_{0,45}Sc_{0,1}O_{3-δ} são

consideradas estáveis entre 25 °C e 900 °C, apesar da pequena degradação do último composto apontada pelo difratograma de raios-X.

Zhong [40] utilizou o método da co-precipitação para sintetizar zirconato e cerato de bário dopado com ítria e sinterizou as amostras a temperatura de 1650 °C. A estabilidade química foi obtida para a composição $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ testada em fluxo de CO_2 a 900 °C por 2 h. Xinqing Ma e colaboradores [41] obtiveram a estabilidade química para o mesmo composto testada em atmosfera de CO_2 por 2 h a 800 °C.

Pode-se observar que para que o processo de sinterização destes compostos seja realizada é necessária uma temperatura muito elevada (acima de 1600 °C), além de um longo período de exposição a esta temperatura. A elevada temperatura e longo período de exposição da amostra ocasionam alguns problemas na amostra, como a evaporação de óxido de bário da rede, diminuindo assim a condutividade, o crescimento anormal dos grãos, resultando em propriedades mecânicas heterogêneas e o alto custo necessário para adotar tal tecnologia [38]. Além de todas essas desvantagens, existe um problema que é a redução do cério a elevadas temperaturas, conforme mostra a Equação 13, fazendo com que dois estados de oxidação estejam presentes no material (Ce^{4+} e Ce^{3+}).



Logo, temperaturas de sinterização muito elevadas propiciam o aumento da condutividade eletrônica, devido à redução do cério, indesejável para aplicações do composto, onde a condutividade protônica é o critério principal. Assim, fica evidente a necessidade de diminuir a temperatura de sinterização. Uma maneira de solucionar este problema é dopar o composto com um elemento que possua baixa temperatura de sinterização. Diversos estudos mostram que a inserção de metais de transição no composto, como níquel, zinco, cobalto, cobre e ferro, auxilia o processo de sinterização a temperaturas mais baixas.

Tsiakaras e colaboradores [42] realizaram estudos sobre a potencialidade de utilização dos metais de transição cobre, níquel, zinco, ferro, cobalto e

titânio como aditivos para diminuir a temperatura de sinterização do composto $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. De acordo com os autores, a dopagem do composto com 1 % (em mol), resultando no composto $\text{BaCe}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{M}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, onde M são os metais de transição, torna possível a sinterização do material com temperatura cerca de 150 °C mais baixa. A inserção de Zn, Fe e Ti aumentou a densidade aparente do composto em 6-7% e a inserção dos metais Co, Ni e Cu aumentou a densidade aparente em 10-13% para as amostras sinterizadas a 1450 °C por 2 h. Estudando a influência de agentes sinterizantes em zirconato de bário dopado com ítria, Tao e Irvine [43] utilizaram 4 % em mol de zinco, obtendo o composto $\text{Ba}_{0,97}\text{Zr}_{0,77}\text{Y}_{0,19}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$, para diminuir a temperatura de sinterização. A temperatura utilizada para a amostra sem zinco foi 1700 °C, muito maior que a temperatura de 1325 °C utilizada para a amostra contendo zinco. As amostras dopadas e não dopadas com zinco apresentaram densidade aparente de 96 % e 68 %, respectivamente, quando sinterizadas a 1325 °C. Também trabalhando com zinco como agente sinterizador, Zhao et al [44] obtiveram densidade aparente de 97,3 % para o $\text{Ba}_{1,03}\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sinterizado a 1300 °C por 10 horas, com a adição de 1 % (em massa) de ZnO, muito superior que os 50,4 % para o composto sem adição de zinco sob mesmas condições de sinterização. De maneira semelhante, Ricote e Bonanos [45] utilizaram cobalto e níquel com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização de ceratos e zirconatos de bário dopados com ítria. Segundo os autores, enquanto o $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ apresenta densidade aparente de 79,2% quando sinterizado a 1400 °C por 6 horas, o $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ apresenta densidade aparente de 94,1% nas mesmas condições de sinterização. Uma alta densidade aparente de 97,1% foi obtida para o composto $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,08}\text{Co}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizado a 1450 °C por 6 horas. Costa e colaboradores [46] afirmam ter conseguido densidade aparente de 95% para o $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizado a 1250 °C por 10 horas com adição de 4% (em mol) de NiO, muito maior que os 60% obtidos sem adição de NiO.

Os resultados relatados na literatura evidenciam que, com uma combinação apropriada entre o cerato de bário e o zirconato de bário e determinados dopantes, pode ser obtido um composto com ótima condutividade protônica e boa estabilidade química. Entretanto, ainda são

poucos e recentes os estudos sobre estes condutores protônicos quando comparados com os condutores iônicos para aplicação em células a combustível de óxido sólido.

2.6 Métodos de síntese

O método de síntese mais utilizado para preparação de cerato de bário dopado com ítrio ou gadolínio é o de mistura de óxidos em moinhos de bolas, o qual demanda um tempo de sinterização muito longo, tipicamente acima de 10 horas [47,48]. Para reduzir o tempo e a temperatura de sinterização, tem sido utilizados métodos de síntese via úmida, tais como sol-gel, co-precipitação e método de precursores poliméricos, dos quais resultam pós cerâmicos muito finos com uma composição estequiométrica e boa homogeneidade composicional. Entretanto, no processo sol-gel é difícil controlar o grau de hidrólise dos alcóxidos dos metais desejados. O método de co-precipitação pode produzir uma distribuição composicional não homogênea devido às diferenças na solubilidade dos íons metálicos. Por outro lado, no método dos precursores poliméricos, a distribuição de cada componente é homogênea, pois os íons metálicos são completamente dissolvidos na resina polimérica durante o processo, resultando em pós de boa homogeneidade composicional e uma distribuição de tamanho de partículas na escala de nanômetros, ajudando no processo de sinterização. Assim, pelo método dos precursores poliméricos podem-se produzir cerâmicas com alta densidade, o que resulta ser de grande interesse para materiais de eletrólito para células a combustível de óxido sólido.

3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, iniciais do inglês “Electrochemical Impedance Spectroscopy”) é um método utilizado para estudo de propriedades físicas e químicas, tais como transporte de massa e cargas, de materiais para utilização em células a combustível de óxido sólido [49,50]. Além disso, informações detalhadas sobre o sistema podem ser estudadas, tais como taxa de reações químicas, propriedades dielétricas e até informações sobre defeitos, microestrutura, influência composicional, etc. [49].

Nas medidas de EIS, usualmente, uma perturbação de tensão alternada é aplicada a um sistema e se mede a corrente que atravessa o material a ser estudado. As medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância [49]. O interessante é que se os constituintes do material em estudo têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequência, torna-se possível a separação das diferentes contribuições individuais do material [51].

A impedância pode ser representada matematicamente pela equação 14, no caso de um sistema elétrico:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (14)$$

onde Z representa a impedância, V representa a tensão e I representa a corrente elétrica. A impedância pode ser representada por um vetor no plano complexo (ver Figura 3.1). Na equação 15 está apresentada a fórmula da impedância em coordenadas retangulares:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (15)$$

Onde $Z(\omega)$ representa a impedância em função da frequência, Z' se refere parte real e Z'' a parte imaginária da função.

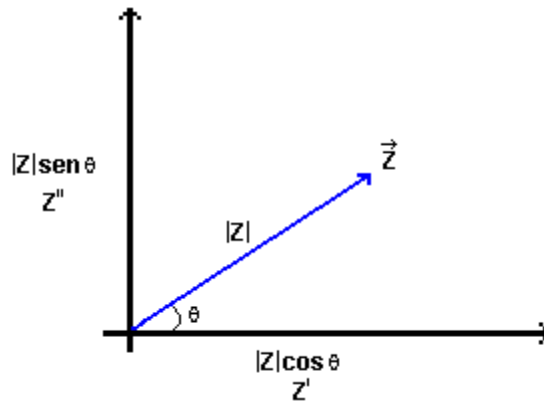


Figura 3.1. Gráfico da parte imaginária da impedância em função da parte real.

Esta representação num plano complexo é conhecida como gráfico de Nyquist. Por esse gráfico, é possível representar componentes básicos de um eletrólito, tais como resistência e capacitância. O resultado da combinação destes dois componentes básicos de um circuito pode ser visto como um circuito RC em série ou em paralelo. No caso de circuito em série é válida a relação onde a impedância total é igual a soma das impedâncias de cada elemento, como mostra a Equação 16:

$$Z(\omega) = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad (16)$$

Para o caso de circuitos em paralelo, a relação válida é a soma dos inversos das impedâncias (Equação 17):

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (17)$$

Para o caso de um circuito RC em série a impedância total é dada pela Equação 18:

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (18)$$

onde o gráfico de Nyquist é uma linha reta paralela ao eixo imaginário cortando o eixo real no valor de R, como mostra a Figura 3.2.

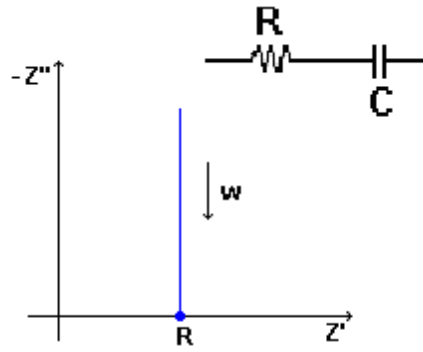


Figura 3.2. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em série.

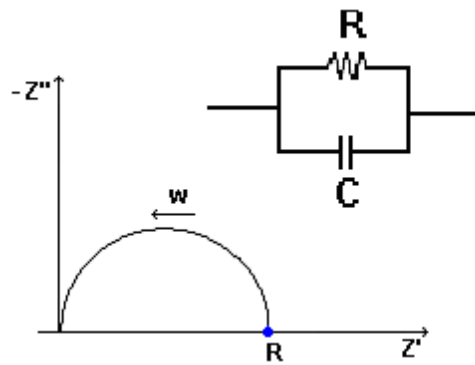


Figura 3.3. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo.

Para o caso de um circuito RC em paralelo, como mostrado na Figura 3.3, a impedância é dada pela Equação 19:

$$Z = \frac{R}{1 - Ri\omega C} \quad (19)$$

Os arcos formados pela representação das capacitâncias e resistências em paralelo podem ser associados a propriedades de um eletrólito sólido [51]. O semicírculo (I), da região de altas frequências, refere-se à migração dos íons através do interior do grão. O segundo semicírculo (II), na região de frequências intermediárias, refere-se a migração dos íons através da região de contorno de grão. O último semicírculo (III), na região de baixas frequências, é tipicamente relacionado às reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, genericamente denominadas polarização do eletrodo. Estes arcos estão representados pela Figura 3.4.

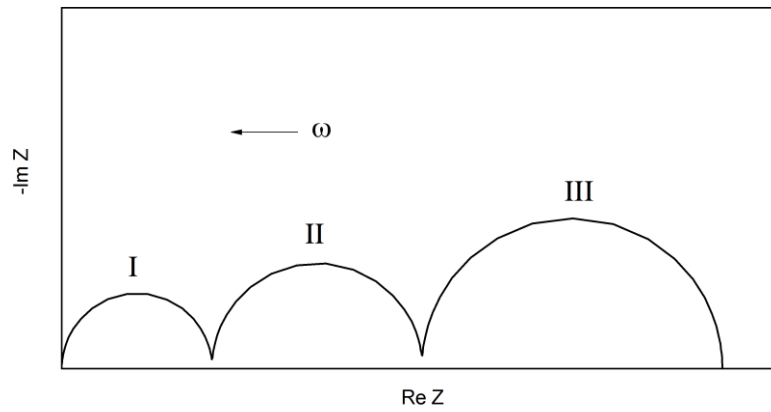


Figura 3.4. Representação de um diagrama de Nyquist idealizado contendo três semicírculos, representando as propriedades do eletrólito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras

4.1.1 Obtenção dos pós de cerato de bário dopado com gadolínio (BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9})

A rota de síntese adotada para obtenção dos pós de BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9} (BCG20) foi o método dos precursores poliméricos. O método consiste, inicialmente, na adição de uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol a outra solução contendo os nitratos dos metais em água. Após as soluções terem sido misturadas, ocorre a perda de íons H⁺ do ácido cítrico, fazendo com que os cátions metálicos ocupem a posição dos íons H⁺ na rede, formando um complexo ácido cítrico-metal. Na presença de etilenoglicol ocorre uma reação de esterificação do complexo, resultando em éster e água. Com o aquecimento, a reação de polimerização é realizada, além da evaporação do excesso de solvente, resultando em uma resina sólida com a mesma estequiometria do produto desejado. Na figura 4.1 está representado esquematicamente o processo descrito acima:

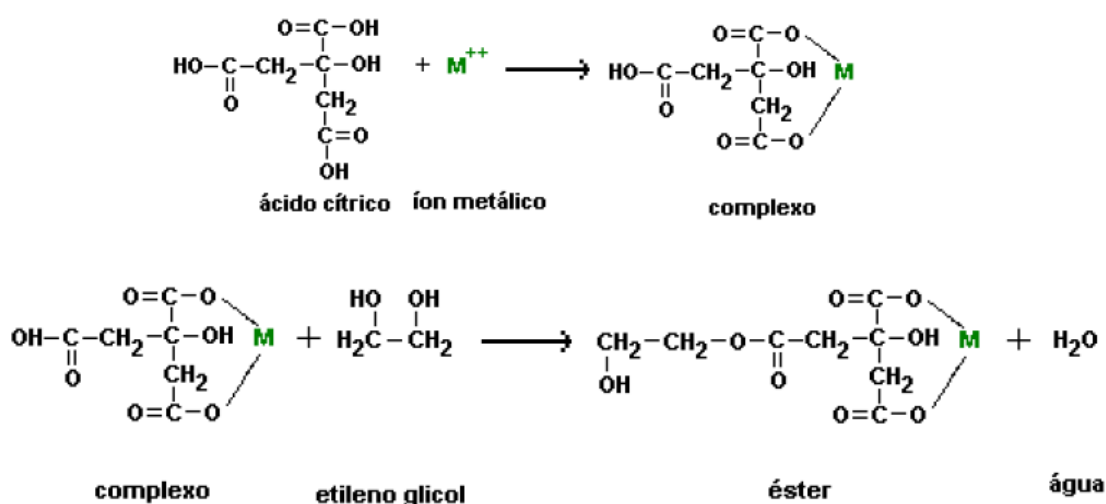


Figura 4.1. Esquema das reações do processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos.

Para a obtenção do BCG20 inicialmente prepararam-se duas soluções, uma com quantidades estequiométricas dos nitratos de bário, cério e gadolínio em água destilada e outra contendo ácido cítrico/etilenoglicol (60/40 % em massa), ambas a 60 °C e sob agitação constante. A solução de

ácido cítrico/etilenoglicol foi então adicionada à solução com os nitratos e a temperatura foi aumentada para 110 °C também sob agitação constante até que fosse formada uma resina de coloração marrom escura, a qual foi mantida por 24 horas numa estufa a 50 °C. Na sequência, a resina foi calcinada a 400 °C por 6 h numa mufla com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto. O resultado dessa calcinação é um pó fino, o qual foi então moído em gral de ágata por aproximadamente 20 minutos e subsequente calcinação a 1050 °C por 3 h com uma rampa de aquecimento de 5 °C por minuto. O resultado dessa calcinação é o pó de cerato de bário dopado com gadolínio, que possui propriedades higroscópicas, por isso, após a sua síntese, o pó permaneceu numa estufa a temperatura de ~ 50 °C. O esquema do processo de produção dos pós de BCG20 é representado pela figura 4.2.

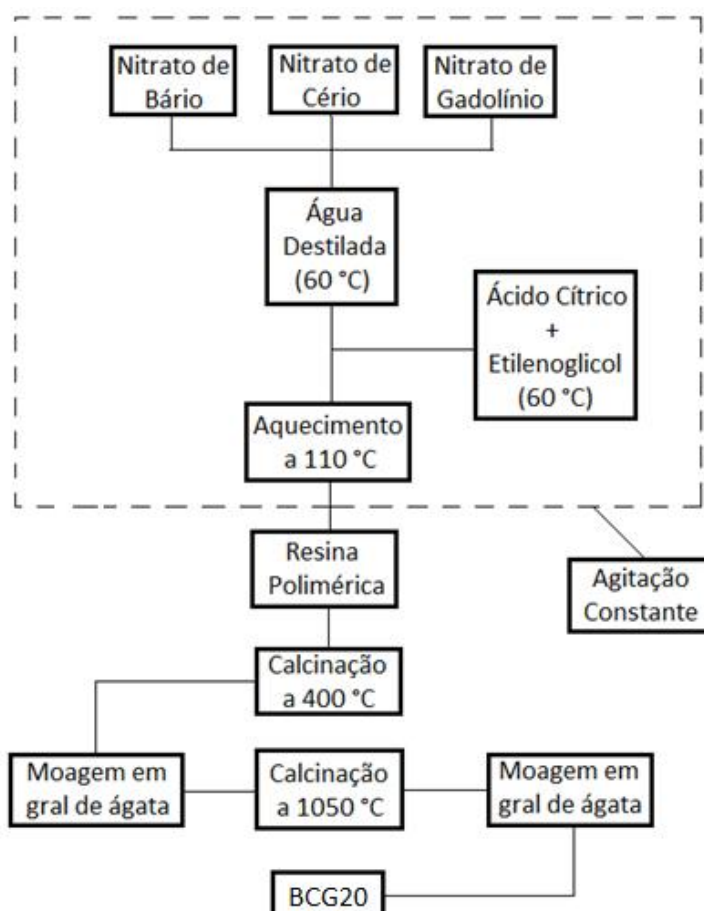


Figura 4.2. Diagrama esquemático da síntese do composto BCG20 pelo método dos precursores poliméricos.

4.1.2 Sinterização das amostras

A sinterização é um processo que envolve o aquecimento de um pó cerâmico, a temperaturas que variam entre $1/2$ e $2/3$ da temperatura de fusão do material, fazendo com que a difusão atômica e o fluxo viscoso ocorram na amostra. Este processo está associado à densificação e crescimento de grãos do composto. A densificação é o ato de diminuir a porosidade da amostra, aumentando sua densidade, e está relacionada com a temperatura utilizada durante o processo, sendo que, em geral, maiores temperaturas proporcionam maiores densidades. O crescimento de grãos é a movimentação que ocorre nos contornos dos grãos que constituem a amostra, ocasionando a mudança no tamanho dos grãos, e está relacionada ao tempo de exposição da amostra na temperatura de sinterização, sendo que quanto mais tempo a amostra fica exposta, maiores são os grãos formados durante o processo de sinterização.

Para a sinterização das amostras, o pó de BCG20 foi prensado em uma matriz cilíndrica, feita de aço inoxidável, em prensa uniaxial, com uma pressão de 200 MPa. A amostra retirada da prensa possui formato cilíndrico cujas dimensões dependem do tamanho da matriz e da quantidade de material utilizados. Em seguida, as amostras foram colocadas em forno de alta temperatura, tomando o cuidado de colocar uma amostra, previamente sinterizada, feita do mesmo material que sofrerá o processo de sinterização, com o intuito de impedir o contato entre a amostra e o refratário do forno. O processo divide-se em reações preliminares, sinterização e resfriamento. A rampa de aquecimento utilizada no processo é mostrada na Figura 4.3. Nas reações preliminares, a amostra permanece a 600 °C por duas horas para garantir a evaporação de toda matéria orgânica remanescente no material, posteriormente permanecendo a 1200 °C por uma hora para garantir a formação do BCG20 em toda a amostra. Para a sinterização foi utilizada a temperatura de 1550 °C por três horas com subsequente resfriamento até temperatura de aproximadamente 50 °C. A amostra resultante do processo de sinterização possui cor preta, alta resistência mecânica e menores dimensões geométricas comparada à amostra não sinterizada. A retração da amostra acontece devido às fortes ligações químicas entre partículas adjacentes que aparecem no processo de sinterização. Microscopicamente, na sinterização, os

poros abertos da amostra foram removidos, aumentando a densidade desta, e contornos de grão bem definidos são gerados.

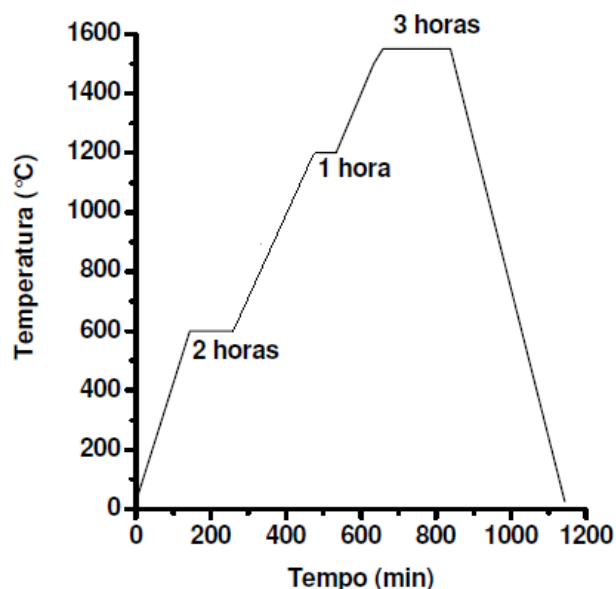


Figura 4.3. Perfil do tratamento térmico utilizado no processo de sinterização do composto BCG20.

4.2 Técnicas de caracterização

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta resolução de amostras, tridimensionalmente e é bastante útil para avaliar a estrutura superficial de amostras. No equipamento, elétrons são emitidos por um filamento, normalmente de tungstênio, sendo focalizados por lentes condensadoras, resultando em um feixe com ponto focal muito fino, o qual passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio, chegando até a amostra. A imagem é formada através da interação entre o feixe de elétrons e a amostra, resultando em elétrons retroespalhados, raios-X, infravermelho, ultravioleta e fônons, além do aquecimento da amostra. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são realizadas para observação microscópica de amostras, permitindo a visualização de poros ou impurezas, impossíveis de

serem vistas a olho nu, tanto na superfície quanto na região de fratura das amostras sinterizadas.

Para obtenção de imagens pelo microscópio eletrônico de varredura, a amostra deve ser um condutor eletrônico, portanto, devido ao fato das amostras a base de cerato de bário serem isolantes, estas foram metalizadas com ouro. As micrografias foram feitas das regiões de fratura e superfície das cerâmicas para confirmação do processo de sinterização. Medidas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), um acessório acoplado ao MEV, foram utilizadas para estudo dos compostos presentes em diferentes regiões da amostra. O equipamento utilizado nas análises de MEV foi um microscópio da marca Phillips, modelo XL30. Imagens foram feitas do pó cerâmico e da superfície e fratura da amostra sinterizada, para confirmação do processo de sinterização.

4.2.2 Difração de raios-X

Na análise por difração de raios-X, a amostra é submetida a raios-X, com diferentes ângulos de incidência. Um diagrama da intensidade da radiação pelo ângulo de incidência do feixe, chamado difratograma, é formado, sendo que, após a reflexão dos feixes pela amostra, picos são formados para ângulos nos quais os feixes sofrem interferência construtiva, e as regiões nas quais a interferência destrutiva ocorre são eliminadas. Assim, o difratograma mostra um conjunto de linhas específico para cada composto e seu arranjo cristalino.

A partir do difratograma de uma amostra, é possível descobrir qual sua estrutura cristalina e seus parâmetros de rede, com o auxílio da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [14]$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos paralelos do cristal e θ é o ângulo de difração, que é igual ao ângulo de incidência.

A partir do difratograma também é possível determinar o tamanho do cristalito do material analisado, através da Equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad [15]$$

onde D é o tamanho do cristalito, em nanômetros, λ é o comprimento de onda da radiação-X, B é a largura da meia altura do pico de maior intensidade, em radianos e θ é o ângulo de difração do pico de maior intensidade.

A partir da difração de raios-X, análises de estabilidade química do composto, sob diferentes atmosferas, podem ser realizadas. Para esta análise, as amostras são submetidas a fluxo constante de um gás por determinados tempo e temperatura. Medidas de difração de raios-X são realizadas com estas amostras antes e após o fluxo, para comparação. Se picos adicionais, referentes à estrutura de outros compostos, aparecerem no difratograma após o fluxo, significa que houve degradação do material, ou seja, o material não é estável a esta atmosfera na temperatura de realização do experimento. Se estes picos adicionais não aparecerem no difratograma após o fluxo, ou seja, se o difratograma após o fluxo permanecer igual ao difratograma antes do fluxo, o material é considerado estável.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com amostras cerâmicas a base de cerato de bário dopado com gadolínio sinterizadas. As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X, marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínua $q / 2q$ na faixa de $10 - 90^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 0,5 s. As medidas de estabilidade química foram realizadas com amostras sinterizadas, em atmosfera de CO $_2$, a 600 °C por 3 horas.

4.2.3 Densidade aparente

A medida de densidade aparente é realizada para saber se o material sinterizado analisado possui muitos poros, ou seja, se a amostra foi densificada eficientemente durante o processo de sinterização.

Medidas de densidade aparente são realizadas pela comparação entre a densidade teórica, calculada utilizando a massa dos elementos que constituem

o material e o parâmetro de rede do composto, obtido da difração de raios-X da amostra sinterizada, e a densidade experimental, obtida utilizando o princípio de Arquimedes. A densidade do material calculada experimentalmente consiste em medir a massa da amostra sinterizada seca e, posteriormente, medir a massa da amostra imersa em um líquido para cálculo do volume real, de acordo com a equação 16:

$$V_a = \frac{m_s - m_u}{d_l} \quad [16]$$

Na equação 16, V_a significa o volume real da amostra, m_s e m_u são, respectivamente, as massas seca e úmida e d_l é a densidade do líquido no qual a amostra foi imersa. Normalmente o líquido utilizado neste método é água, porém, devido a propriedades higroscópicas do material analisado, o líquido utilizado foi benzeno. A densidade aparente é a razão entre a massa da amostra seca e o volume calculado pela equação A, como mostra a equação B:

$$d_a = \frac{m_s}{v_a} \quad [17]$$

Quanto mais próximo este valor é da densidade teórica, mais densa é a amostra, ou seja, contém poucos poros abertos. Alguns pesquisadores [1,2] sustentam que uma densidade aparente de 94% da densidade teórica é suficiente para afirmar que o material apresenta boa densificação.

4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês “Electrochemical Impedance Spectroscopy”) é uma técnica muito utilizada devido à utilização de uma medida elétrica capaz de fornecer informações detalhadas sobre o sistema estudado, como propriedades de transporte de massa, taxa de reações químicas, propriedades dielétricas e de defeitos e microestrutura. Uma grande vantagem da utilização desta técnica é a possibilidade de separar as diferentes contribuições individuais do material devido às diferentes respostas do material para diferentes faixas de frequência. O espectro de impedância é formado, em determinada faixa de frequência,

através de uma perturbação de tensão alternada aplicada, medindo a corrente elétrica no sistema. No caso do material estudado, as medidas de espectroscopia de impedância permitem a análise das resistências intergranular e intragranular da cerâmica separadamente, para diferentes temperaturas, conseqüentemente, as condutividades. Vale lembrar que, a pressão de 1 atm, a pressão parcial de oxigênio é grande, logo, a condutividade eletrônica, regida pela equação 7, é muito baixa, portanto, a condutividade obtida é considerada exclusivamente protônica. A partir do valor destas resistências e das dimensões da amostra é possível obter o valor da resistividade e, conseqüentemente, da condutividade do material, de acordo com as relações representadas nas Equações 18:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad ; \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad [18]$$

onde R é a resistência obtida através do espectro de impedância, ρ é a resistividade, σ é a condutividade, l é a espessura e S é a área da seção transversal da amostra. Estas equações podem ser unidas, resultando na equação utilizada para calcular a condutividade:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad [19]$$

Com os valores obtidos com o auxílio da espectroscopia de impedância eletroquímica é possível calcular a energia de ativação do material, ou seja, a energia necessária para o transporte da espécie condutora do material, no caso do material estudado, os prótons. Esta energia é calculada a partir da equação de Arrhenius já na forma linearizada:

$$\ln(\sigma.T) = \frac{Ea}{k_B} \frac{1}{T} + \ln A \quad [20]$$

Fazendo um gráfico de $\ln(\sigma.T)$ pelo inverso da temperatura (gráfico tipo Arrhenius), é possível obter a energia de ativação pelo coeficiente angular do gráfico, ou seja:

$$\alpha = \frac{Ea}{k_B} \quad [21]$$

ou,

$$Ea = \alpha.k_B \quad [22]$$

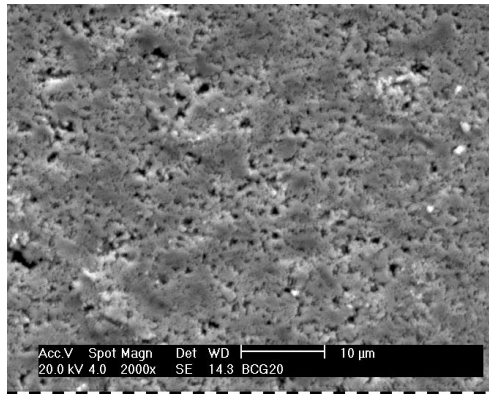
Onde Ea é a energia de ativação, α é o coeficiente angular obtido pelo gráfico de Arrhenius e k_B é a constante de Boltzmann.

A condutividade das cerâmicas a base de cerato de bário dopado com gadolínio foi investigada por medidas de condutividade elétrica utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica em atmosfera de ar sobre uma amostra cilíndrica recoberta em ambas as faces por platina porosa como eletrodo. Para garantir maior aderência da pasta de platina, a amostra foi calcinada a 1000°C por uma hora segundo uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Os fios terminais de platina, em contato com os eletrodos de platina, foram conectados aos terminais de contato de um potenciostato. As medidas elétricas foram realizadas utilizando uma faixa de frequência entre 1 MHz – 10 Hz com amplitude de 100 mV e em diferentes temperaturas: 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C.

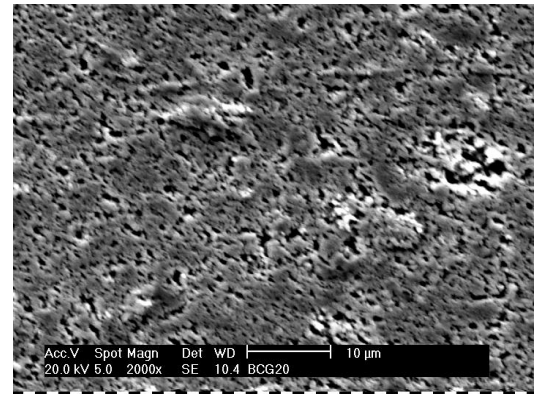
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sinterização das amostras de BCG20

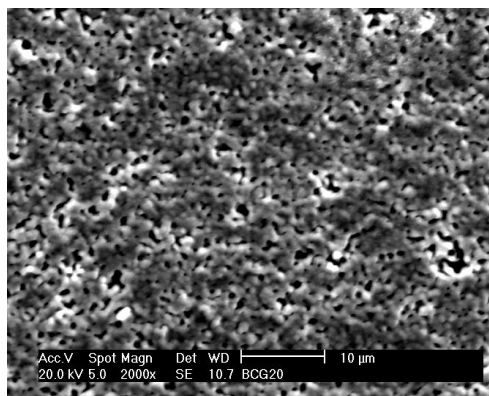
O processo de sinterização das amostras de BCG20 foi observado por microscopia eletrônica de varredura para as temperaturas de sinterização de 1150 °C, 1250 °C, 1350 °C, 1450 °C e 1550 °C. Na Figura 4.1 estão apresentados os resultados da microscopia eletrônica de varredura realizada para as amostras tratadas termicamente entre as temperaturas de 1150 °C a 1550 °C. Na amostra tratada a 1150 °C, Fig 5.1.A, pode-se observar a inexistência da formação de grãos e a presença de macroporos. Esse comportamento continuou a ser observado para temperaturas até 1350 °C, Fig 5.1.C Na amostra tratada a 1450 °C, Fig 5.1.D, é possível observar a formação dos grãos, porém, com uma porosidade ainda significativa. A Fig 5.1.E, que corresponde à amostra tratada a 1550 °C, apresenta o processo de sinterização concluído, onde a formação de grãos é completa e a presença de poros na superfície é insignificante, ou seja, não há poros que atravessam o material. Esta característica é importante para aplicação do material como eletrólito sólido em células a combustível, pois impede a mistura dos gases do anodo e catodo, o que acarretaria a diminuição da eficiência da célula em caso da mistura. Observa-se também que os grãos não são uniformes, ou seja, têm tamanhos variados. Os resultados de MEV são corroborados com os resultados de densidade aparente apresentados na Tabela 5.1, que foram determinados utilizando o princípio de Arquimedes, que leva em consideração as medidas geométricas da amostra (massa e dimensões). A densidade teórica obtida a partir dos parâmetros da célula unitária, retirados dos difratogramas de raios-X da amostra, foi de 6,370 g.cm⁻³. O valor de 6,120 g.cm⁻³ obtido para a amostra sinterizada a temperatura de 1550 °C, equivale a um valor maior que 96% da densidade teórica determinada a partir dos dados de difração de raios-X, o que mostra o bom processo de densificação da amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos.



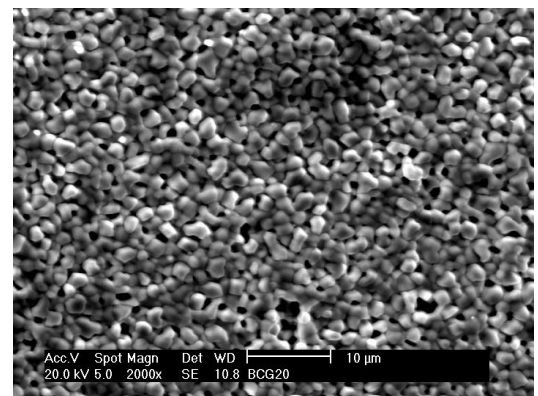
(A)



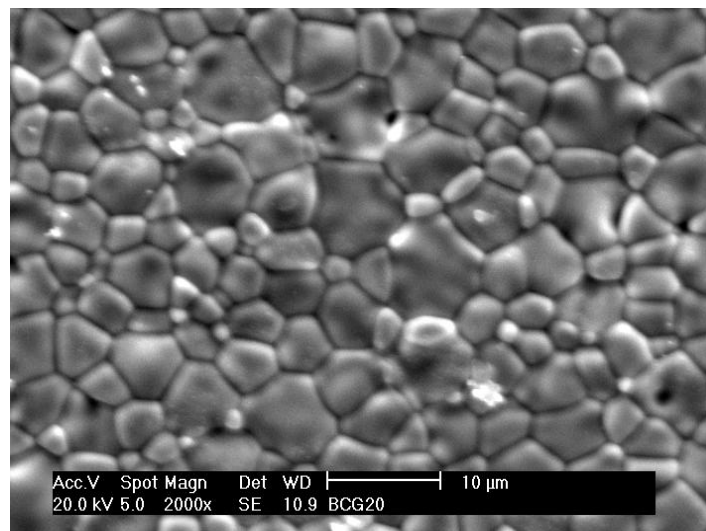
(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 5.1. Micrografia do BCG20 tratado termicamente por 3h. A) 1150 °C; B) 1250 °C; C) 1350 °C; D) 1450 °C e E) 1550 °C.

Tabela 5.1. Densidade aparente obtido utilizando o princípio de Arquimedes para amostras de BCG20 tratadas termicamente entre 1150 °C e 1550 °C.

T (°C)	1150	1250	1350	1450	1550
d (g.cm ⁻³)	5,605	5,911	5,988	6,055	6,120

5.2 Difração de raios-X

Na Figura 5.2 está apresentado o difratograma da amostra de BCG20 obtida pelo método de precursores poliméricos e sinterizada a 1550 °C por 3 horas. O composto formado após a sinterização apresenta uma estrutura do tipo perovskita como fase final principal e com tamanho médio de cristalito de 61 nm, estimado usando a equação de Scherrer. Os parâmetros de rede do BCG20 foram determinados utilizando-se um software livre, CellRef, de refinamento de parâmetros de rede. O refinamento dos dados corresponde a uma estrutura ortorrômbica de grupo espacial Pmcn com valores de $a = 8,7842$ Å, $b = 6,2422$ Å e $c = 6,2254$ Å. Os resultados obtidos estão em acordo com resultados prévios publicados na literatura [52,53,54].

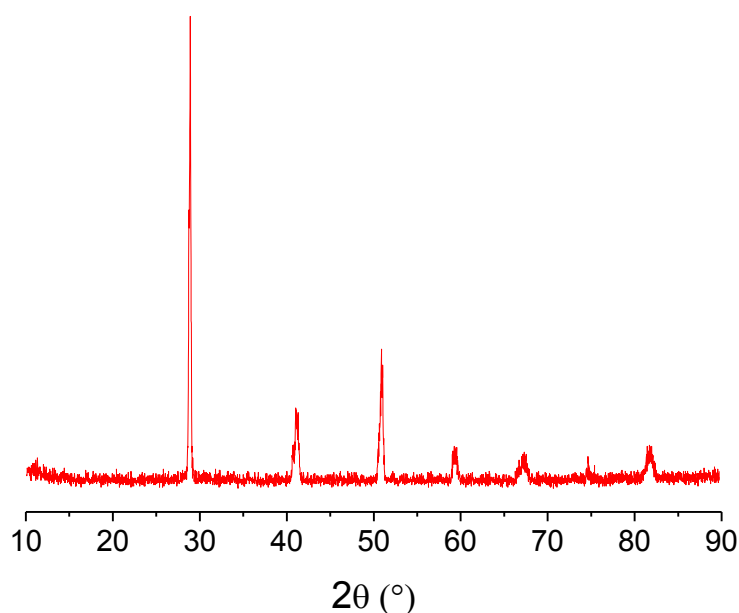


Figura 5.2. Difratograma do BCG20 sinterizado a 1550 °C por 3 horas.

5.3 Condutividade do BCG20

As figuras 5.3 e 5.4 representam os espectros de impedância da amostra de BCG20 nas temperaturas estudadas (entre 400 °C e 700 °C). As representações gráficas apresentadas são conhecidas como gráficos de Nyquist. Os espectros de impedância apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4 foram compilados numa única representação, na região de altas frequências, Figura 5.5. As curvas obtidas nas diferentes temperaturas foram colocadas numa mesma escala com o objetivo de melhor visualizar as diferenças entre os resultados devido ao efeito da temperatura, com o intuito de relacionar as diferenças nas magnitudes das resistências com a temperatura. O objetivo da figura é mostrar a região em que foram obtidos os valores de resistência de grão e contorno de grão nas diferentes temperaturas para serem determinados os valores de condutividade.

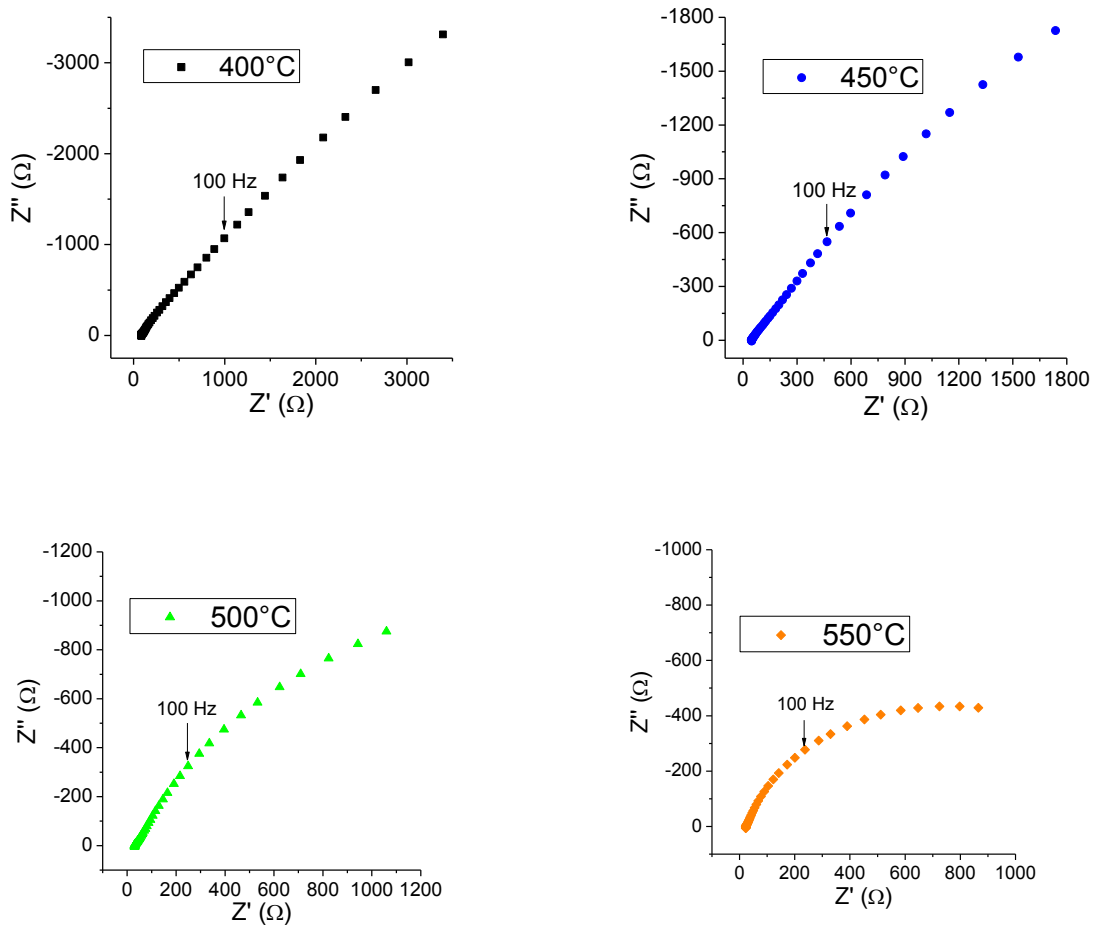


Figura 5.3. Espectros de impedância do BCG20 de 400 °C a 550 °C.

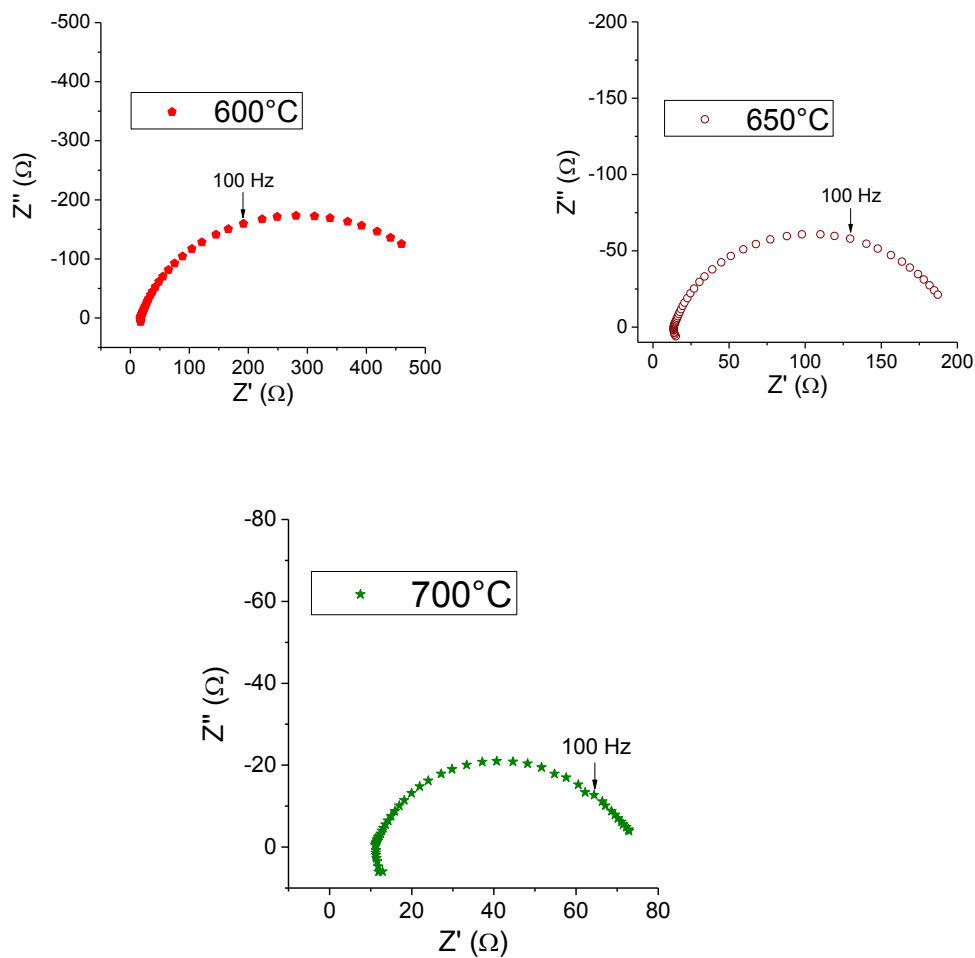


Figura 5.4. Espectros de impedância do BCG20 de 600 °C a 700 °C.

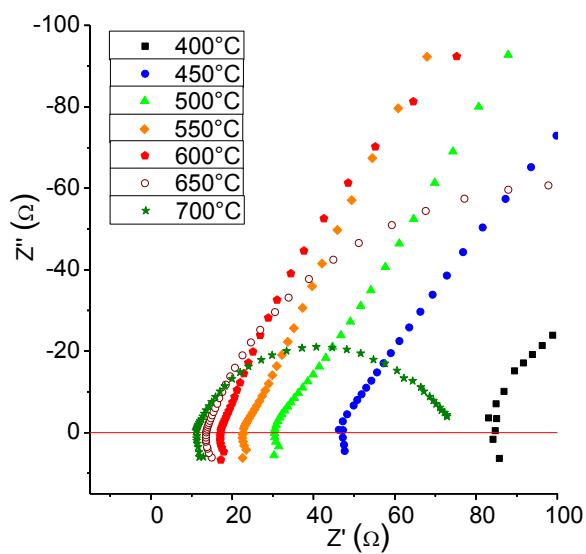


Figura 5.5. Espectros de impedância do BCG20 obtido nas temperaturas entre 400 °C e 700 °C, na região de altas frequências.

As resistências nas diferentes temperaturas foram tomadas no ponto em que os arcos de impedância interceptam o eixo real do gráfico de Nyquist, que representa a região de altas frequências. As resistências retiradas dos espectros de impedância representam as resistências de grão e contorno de grão somadas, tendo em vista que a alta temperatura das medidas acarreta na alta influência da indutância, não permitindo a visualização dos arcos separados. Para altas temperaturas, a indutância pode alterar a curvatura dos arcos de impedância, fazendo com que o valor da resistência retirado do gráfico seja influenciado por ela, entretanto, uma estimativa do valor da resistência pode ser obtida. A partir destas resistências, retiradas dos gráficos de impedância, e das dimensões da amostra, foi possível calcular a condutividade do material nas temperaturas estudadas. Os valores de resistência e condutividade estão apresentados na Tabela 5.2. Pode-se observar pelos valores apresentados na Tabela 5.2 que com o aumento da temperatura a resistência do material diminui, aumentando conseqüentemente a condutividade. Este fenômeno acontece devido ao aumento do número de defeitos presentes na amostra gerados pela agitação térmica resultante da mudança na temperatura, além do aumento da temperatura fazer com que a mobilidade dos íons dentro do eletrólito aumente. A partir dos resultados apresentados na tabela 5.2, foi construído um gráfico do tipo Arrhenius, representado na figura 5.6.

Tabela 5.2. Valores de condutividade obtidos em função da temperatura de BCG20 sinterizado a 1550 °C por 3 horas.

Temperatura (°C)	Resistência (Ω)	Condutividade (mScm^{-1})
400	84,5	4,06
450	47,2	7,26
500	30,4	11,27
550	22,7	15,10
600	17,2	19,92
650	13,6	25,20
700	11,2	30,60

Uma mudança na inclinação da reta no gráfico de Arrhenius é observada entre 450 °C e 500 °C. A energia de ativação é menor para temperaturas maiores do que 500 °C do que para temperaturas menores que 450 °C. É

importante frisar que no presente estudo as medidas foram realizadas ao ar. Em outras palavras, as medidas não foram feitas em células de concentração para caracterizar o tipo de condutividade da cerâmica na faixa de temperatura entre 400 °C e 700 °C, isto é, se a condução é protônica ou iônica. Portanto, os dados de condutividade elétrica aqui apresentados referem-se a condutividade total da cerâmica BCG20.

Para o caso da cerâmica BCY (cerato de bário dopado com ítria), uma mudança na inclinação no gráfico de Arrhenius foi primeiramente observada por Coors e Readey [55] para a cerâmica BCY10 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) em atmosfera mista de hidrogênio (3%) e argônio (97%), com a diferença de que a mudança na energia de ativação da condutividade protônica ocorre em ~250 °C. Gusso [34], também observou duas regiões lineares para o BCY20 e obteve um valor de 0,22 eV para a energia de ativação do BCY20 para temperaturas de até 450 °C, este valor está próximo ao valor 0,26 eV encontrado por Coors e Readey para a energia de ativação do BCY10 em condições de atmosfera mista. Para o BCG20 deste trabalho, foi obtido um valor de 0,33 eV para a condução na região linear acima de 500 °C. A mudança no valor da energia de ativação ocorreu em temperaturas maiores para o BCY20 do que as encontradas por Coors e Readey para o caso do BCY10. Entretanto, o que se observa, é que tanto para o cerato de bário dopado com ítria ou gadolínia (para as concentrações 10 % e 20 %), o passo determinante para o transporte protônico ocorre em temperaturas abaixo de 500 °C. Duas explicações têm sido propostas para uma mudança na inclinação na faixa de temperatura estudada para o BCY10 e BCY20, as quais poderiam ser consideradas para o caso do BCG20, assumindo que a condutividade abaixo de 700 °C é exclusivamente protônica. Uma possível explicação para a mudança na energia de ativação na faixa de temperatura estudada poderia estar relacionada ao início de uma transição de fase do tipo ordem/desordem que faz com que os sítios de oxigênio que interagem com os prótons na rede tornem-se desordenados. Outra explicação poderia estar relacionada com uma mudança no mecanismo de condução devido ao aparecimento de um caminho de menor resistência para o transporte protônico para temperaturas maiores. Somente os dados de impedância não são suficientes para inferir sobre quais

são as espécies que são transportadas, para isto é necessário realizar medidas com células de concentração, observando onde se forma a água residual da célula, pois se a formação ocorrer no anodo o eletrólito apresenta condução por íons O^{2-} e se a formação de água ocorrer no catodo a condução do eletrólito é protônica. Estudos adicionais devem ser realizados para confirmação do mecanismo de condução do composto.

O gráfico de Arrhenius apresenta uma região linear para temperaturas acima de 500 °C, para a faixa de temperatura estudada e, uma mudança na inclinação para temperaturas abaixo de 500 °C, para a região linear acima de 500 °C foi obtido um valor de 0,33 eV para a energia de ativação. Já para a região linear abaixo de 500 °C o valor encontrado foi 0,56 eV, concluindo que para altas temperaturas a energia necessária para a condução é mais baixa e, conseqüentemente, a resistência ao transporte de íons é mais baixa.

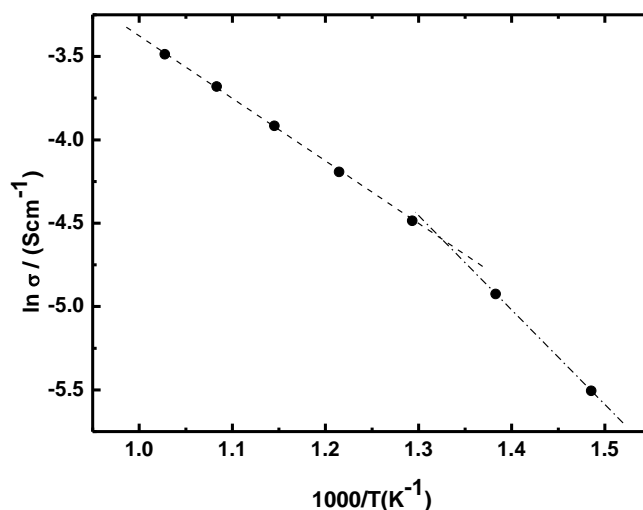


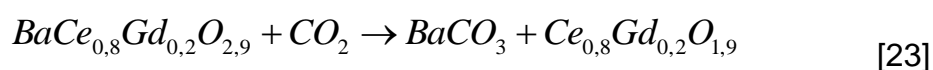
Figura 5.6. Gráfico tipo Arrhenius obtido a partir dos valores de condutividade do BCG20 nas temperaturas entre 400 °C e 700 °C.

5.4 Estabilidade química do BCG20

O estudo da estabilidade química do BCG20 é importante devido ao fato de que o seu uso em células a combustível de óxido sólido como eletrólito sólido não deveria se restringir apenas o uso do hidrogênio puro como

combustível, principalmente no Brasil onde o etanol é um combustível que deve ser considerado em aplicações em sistemas de energia.

Nesse sentido, medidas de difração de raios-X foram utilizadas para estudo da estabilidade química dos compostos a base de cerato de bário frente à atmosfera de CO₂. Na figura 5.7 está representada a difração de raios-X do BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9} (BCG20), antes e após fluxo de CO₂ a 600 °C por 3 horas. Na figura estão indicados os picos referentes a degradação do BCG20. Pode se observar que o CO₂ fez com que o composto se degradasse em BaCO₃ e Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} de acordo com a equação:



Uma das maneiras de resolver o problema da degradação química é utilizar um dopante que apresente boa estabilidade química frente ao CO₂. É descrito por vários autores [36-40] que o zirconato de bário possui esta propriedade. Assim, para testar a estabilidade química, foram inseridas diferentes quantidades de zircônio no BCG20 e medidas de estabilidade química em atmosfera de CO₂ foram realizadas colocando as amostras em mufla a 600 °C por 3 horas sob fluxo constante de CO₂. Os difratogramas estão representados na figura 5.8.

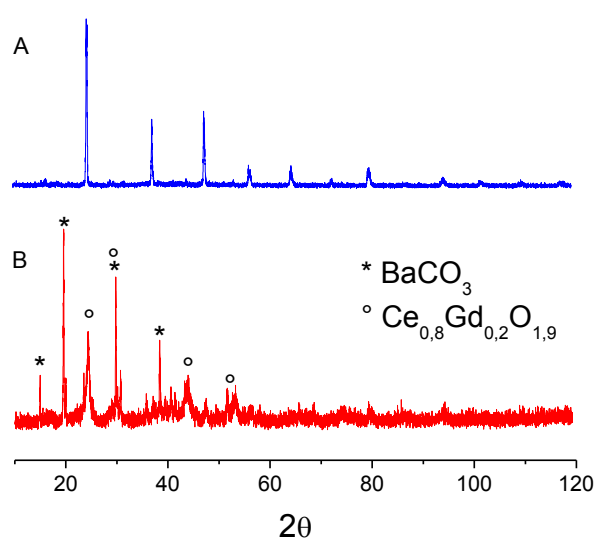


Figura 5.7. Difratogramas de raios-X do BCG20 (A) antes e (B) após fluxo de CO₂ a 600 °C por 3 horas.

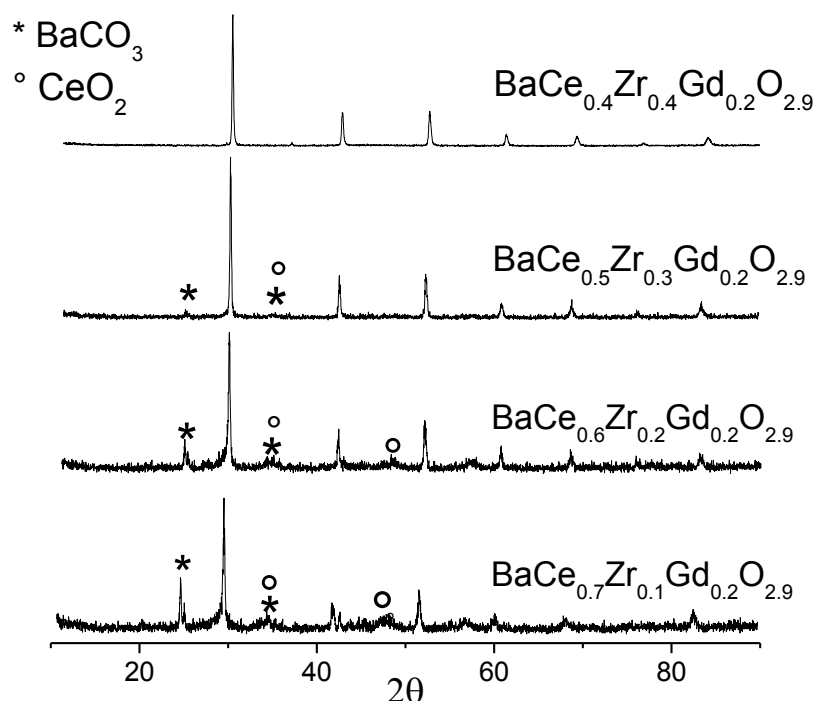
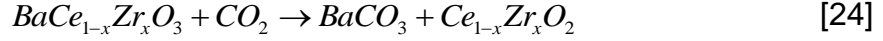


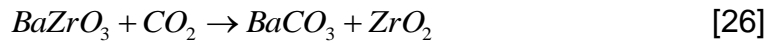
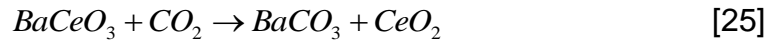
Figura 5.8. Difratogramas das amostras com diferentes teores de zircônio após fluxo de CO_2 a 600 °C por 3 horas.

Na figura 5.8 estão representados os picos referentes a degradação do material em BaCO_3 e CeO_2 . De acordo com os difratogramas apresentados, a composição $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ mostrou-se instável devido a presença de picos adicionais, representando os compostos resultantes da degradação. A composição $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ainda não pode ser considerada estável, pois também apresenta os picos adicionais referentes a degradação, embora em menor intensidade. Na composição $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$, a degradação já é bem menor, entretanto ainda existe. A composição $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ mostrou-se estável, pois não apresenta picos adicionais, logo, não apresenta sinais de degradação, permanecendo com a mesma composição antes e após o fluxo de CO_2 . A partir destes resultados, pode se observar que a inserção de zircônio no composto aumentou a estabilidade química do material, sendo que a composição $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ mostrou-se ideal para evitar a degradação química do material. O acréscimo de zircônio aumenta a estabilidade do material, pois aumenta a distribuição do composto, responsável pela estabilidade química frente ao CO_2 . Alguns pesquisadores [38,56] relacionam o processo de estabilidade química, com a inserção de zircônio,

termodinamicamente, com a energia livre de Gibbs de reação de degradação para compostos contendo os elementos cério e zircônio, representada pela Equação 24.



O valor de energia livre de Gibbs (ΔG°) da reação indica se acontecerá espontaneamente ou não. O ΔG° é calculado em função do teor dos elementos cério e zircônio (x) da Equação 24. Para este cálculo consideram-se as reações de degradação do cerato de bário e do zirconato de bário, representadas pelas Equações 25 e 26.



A energia livre de Gibbs da Equação 24 é calculada relacionando o ΔG° das Equações 25 e 26 com o teor dos elementos da Equação 24, resultando na expressão representada pela Equação 27.

$$\Delta G^\circ \{Eq.24\} = (1-x)\Delta G^\circ \{Eq.25\} + x\Delta G^\circ \{Eq.26\} \quad [27]$$

Trabalhando com soluções sólidas de $BaCeO_3$ e $BaZrO_3$ em atmosfera de CO_2 , Lu e colaboradores [56] obtiveram a estabilidade química para o composto $BaCe_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,1}O_{3-\delta}$ ($M = Y, In$) a 900 °C por 2 h. Estudos semelhantes foram realizados por Haile e Ryu [38], que comprovaram experimentalmente que a estabilidade química frente ao CO_2 , ocorre a partir da composição $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Gd_{0,1}O_{2,9}$, logo, o valor de $x = 0,4$ na equação 27 torna a degradação desfavorável, corroborando com a quantidade de dopante zircônio utilizada neste trabalho.

5.5 Sinterização das amostras de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$

A inserção de zircônio no BCG20 solucionou o problema da estabilidade química frente ao CO_2 , porém resultou negativamente em outro aspecto: a sinterização. A zircônia exige temperatura de sinterização mais alta para obtenção de uma cerâmica densa, logo, a temperatura utilizada para a sinterização do BCG20 não é suficiente para uma boa densificação após a inserção do elemento Zr no BCG20. Na figura 5.9 está apresentada a micrografia da amostra de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ sinterizada a 1550 °C por 3 horas. Pode-se observar que o processo de densificação da amostra está incompleto, pois não houve formação de grãos bem definidos, além da alta porosidade da amostra. Uma maneira de resolver esse problema é dopar a cerâmica com um material que auxilie o processo de sinterização, um aditivo. Metais de transição como níquel e zinco possuem esta propriedade. De acordo com a literatura [43,44], uma dopagem com apenas 4 % em mol de níquel é capaz de reduzir consideravelmente a temperatura de sinterização de uma cerâmica. Assim, o composto $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,16}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_{2,9}$ (BCZGN) é sugerido.

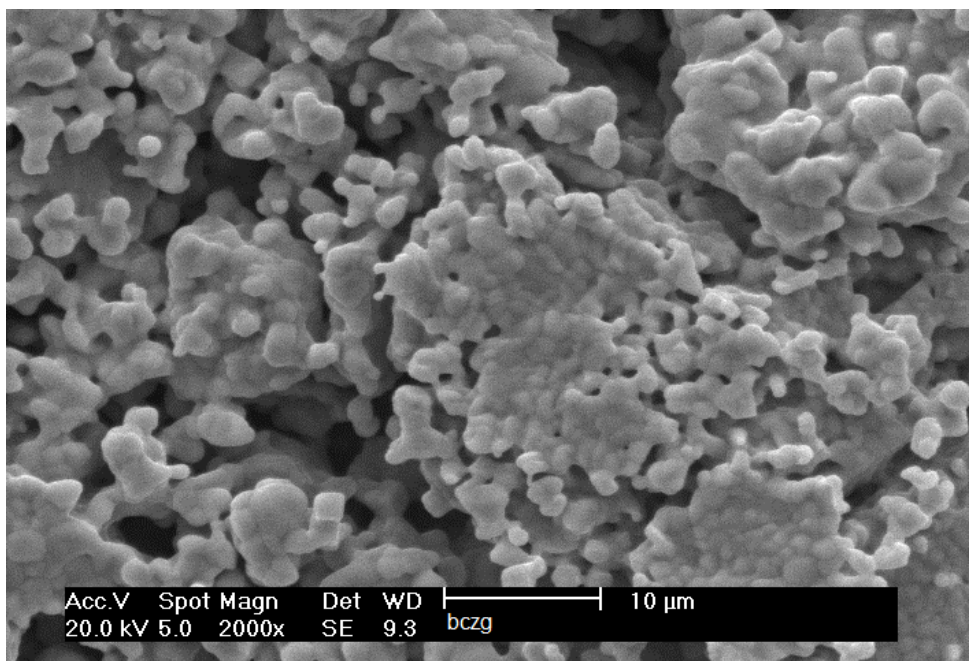


Figura 5.9. Micrografia do $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ tratado termicamente a 1550 °C por 3 horas.

5.6 Sinterização das amostras de BCZGN

Para estudo do efeito do níquel na temperatura de sinterização, amostras foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, sinterizadas a 1300 °C por 3 horas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Na figura 5.10 está representada a micrografia da superfície de uma das amostras, na qual pode se observar a formação de grãos bem definidos, confirmando a sinterização no processo. Além disso, na micrografia é mostrada a presença de grãos diferentes, acima da superfície da cerâmica sinterizada. Foi utilizada a medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para observação da composição destes dois tipos de grãos. Os resultados obtidos estão representados na figura 5.11. As regiões analisadas estão indicadas pelas letras A e B na figura 5.10. Pode se observar que nos grãos da região A, a presença de níquel é ínfima, enquanto na região B a presença de níquel é bastante perceptível. Estas análises nos confirmam a migração do níquel para a superfície da amostra.

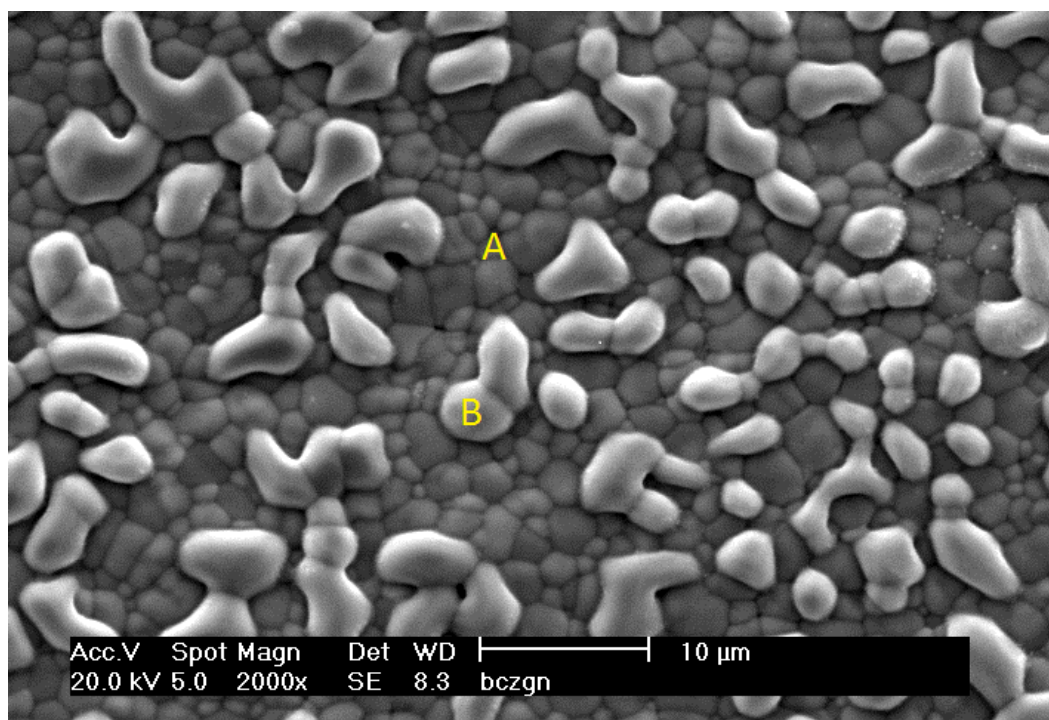


Figura 5.10. MEV da superfície do BCZGN sinterizado a 1300 °C por 3 horas.

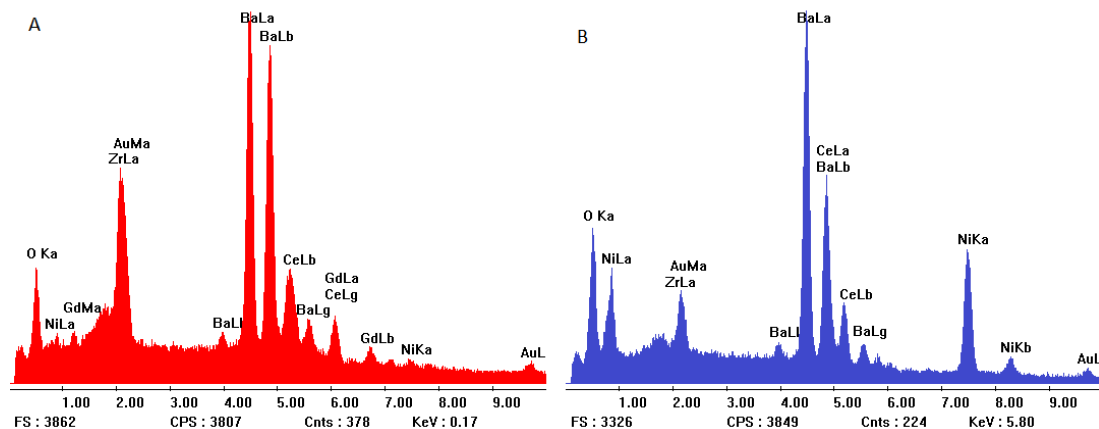


Figura 5.11. EDS realizado na superfície do BCZGN em (A) grãos inferiores e (B) grãos superiores.

Diversos autores [43-46] relatam o fenômeno da migração dos agentes sinterizantes para a superfície da amostra. A presença do níquel no composto é responsável pela diminuição na temperatura de sinterização do composto. Este fenômeno acontece porque o níquel se funde no processo, formando uma fase de baixa viscosidade, criando caminhos rápidos de transporte de massa [57]. Este fato pode ser comprovado comparando as micrografias da amostra de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ sinterizada a 1550 °C (Fig. 5.9) e da amostra de BCZGN sinterizada a 1300 °C (Fig. 5.10).

Na figura 5.12 está apresentada uma micrografia feita da fratura do BCZGN. Pode-se observar que não existem poros na região de fratura, confirmando a alta densificação da amostra. Na micrografia, são observados alguns buracos, que são provenientes da saída de grãos no momento da fratura, não significando poros e, portanto, não comprometem a alta densificação do material. Uma análise por EDS também foi feita para a fratura da amostra, para verificação da presença de níquel no interior da amostra, e o resultado está mostrado na figura 5.13. Pode se observar pela análise a inexistência de níquel no interior da amostra. Com esse resultado podemos afirmar que o níquel não influencia na condutividade eletrônica no interior da amostra de BCZGN, tendo em vista que não está presente nesta região. Assim, é plausível supor que a amostra de BCZGN apresenta condutividade exclusivamente protônica em seu interior para uma faixa de temperatura apropriada e, eletrônica, em sua superfície.

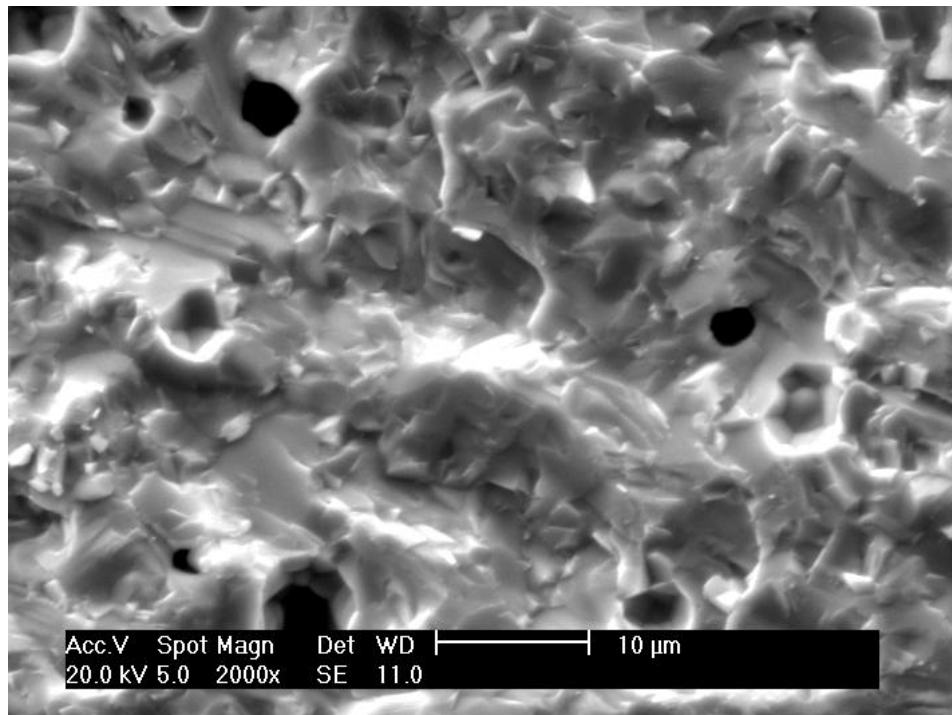


Figura 5.12. MEV da fratura do BCZGN sinterizado a 1300 °C por 3 h.

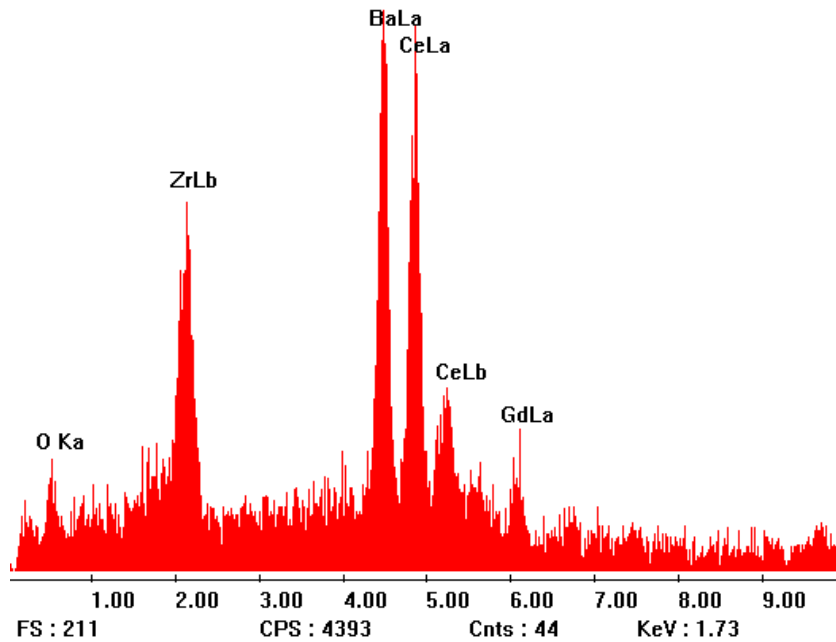


Figura 5.13. EDS realizado na região fraturada do BCZGN.

5.7 Densidade aparente

Utilizando o método de Arquimedes, com benzeno como fluido, a densidade experimental da amostra de BCZGN sinterizada foi medida e comparada com a densidade teórica, obtida pelos parâmetros de rede, retirados com auxílio das medidas de difração de raios-X. A densidade teórica encontrada para o BCZGN foi de $6,2595 \text{ g/cm}^3$, enquanto a medida experimental indicou o valor de $6,0448 \text{ g/cm}^3$, revelando assim um valor de densidade aparente de 96,6%. Autores afirmam [1,2] que uma densidade aparente igual ou superior a 94% indica que o material apresenta baixa porosidade e alta densidade e, portanto, é capaz de impedir que gases se misturem, possibilitando sua aplicação como eletrólito sólido em células a combustível. Assim, podemos afirmar que o composto obtido pelo método dos precursores poliméricos e sinterizado a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas apresenta alta densificação e a presença de poros que atravessam o material pode ser considerada desprezível ou até inexistente.

5.8 Condutividade do BCZGN

Assim como foi feito com o BCG20, a amostra de BCZGN foi sinterizada e pintada em ambas as faces com pasta de platina para medida de condutividade por espectroscopia de impedância eletroquímica. As temperaturas nas quais as medidas foram realizadas foram $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$, com amplitude de sinal 100 mV e faixa de frequência de 2 MHz a 10 Hz . Os gráficos de impedância estão representados nas figuras 5.14 e 5.15. A região de altas frequências, na qual as resistências são retiradas, em todas as temperaturas estudadas, está representada na figura 5.16. A frequência partindo de 2 MHz possibilita a visualização do primeiro arco do gráfico de impedância, relacionado a resistência dos grãos da amostra. A partir das resistências nas diferentes temperaturas, obtidas pelo comprimento do primeiro arco dos gráficos de impedância, foi possível calcular a condutividade do BCZGN nas temperaturas estudadas. Na tabela 5.3 são mostrados os resultados obtidos para resistência e condutividade do composto.

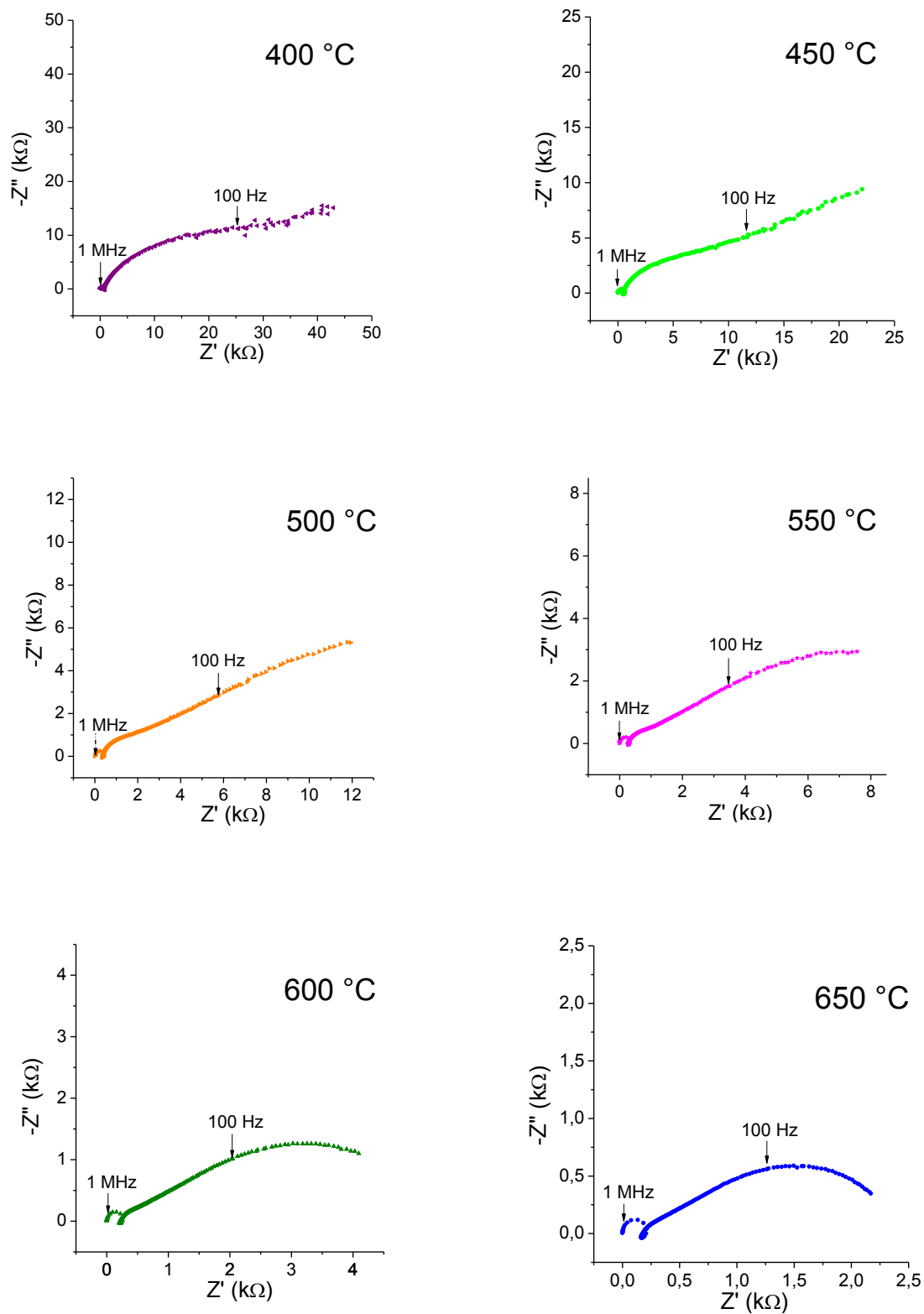


Figura 5.14. Espectros de impedância da amostra de BCZGN obtidas nas temperaturas entre 400 °C e 650 °C.

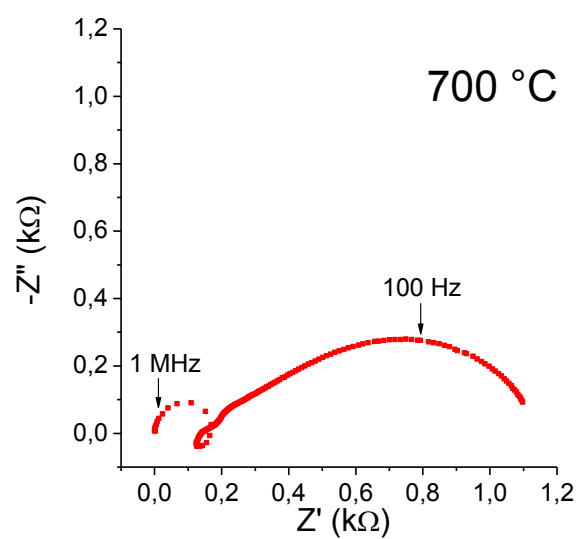


Figura 5.15. Espectro de impedância da amostra de BCZGN obtido a 700 °C.

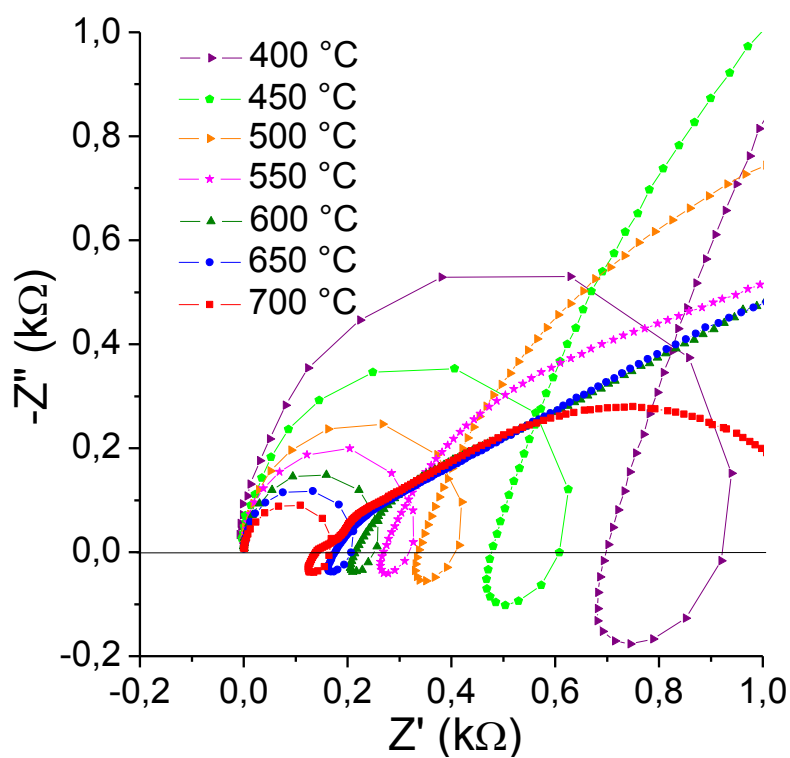


Figura 5.16. Espectros de impedância na região de altas frequências da amostra de BCZGN realizadas de 400 °C a 700 °C.

Tabela 5.3. Valores de resistência e condutividade da amostra de BCZGN sinterizada a 1300 °C por 3 horas.

Temperatura (°C)	Resistência (Ω)	Condutividade (10^{-4}Scm^{-1})
400	979,3	0,58
450	627,8	0,91
500	431,6	1,32
550	326,9	1,74
600	257,9	2,21
650	205,8	2,77
700	167,8	3,39

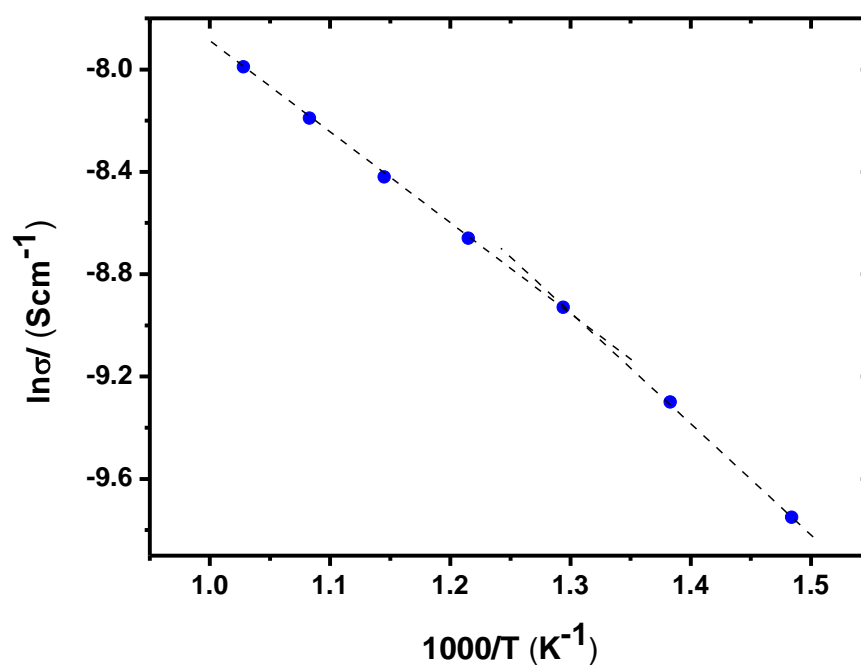


Figura 5.17. Gráfico tipo Arrhenius obtido a partir dos valores de condutividade do BCZGN em temperaturas entre 400 °C e 700 °C.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que o BCZGN possui condutividade muito inferior ao do BCG20. Isto ocorre devido a inserção de zircônio, tendo em vista sua característica de possuir baixa condutividade em temperaturas inferiores a 900 °C. Estudos comprovam [58,59,60] que a zircônia possui alta condutividade iônica em altas temperaturas (1000 °C, ~100 mS/cm), porém esta condutividade diminui drasticamente com a queda da temperatura. Este fenômeno influencia diretamente na condutividade do BCZGN.

Pode-se observar nos gráficos de impedância do BCZGN que há um “loop” indutivo entre os arcos em todas as temperaturas estudadas. A compreensão desse fenômeno ainda não é bem compreendida, embora Boer [61] relaciona-o com a mudança na microestrutura para diferentes proporções entre níquel e zircônia estabilizada com ítria em cermet Ni/YSZ para utilização como anodos. Entretanto, estudos mais avançados devem ser realizados futuramente para compreensão do fenômeno.

A partir dos valores de condutividade do BCZGN, foi feito um gráfico do tipo Arrhenius para cálculo da energia de ativação do composto na temperatura estudada. O gráfico é mostrado na figura 5.17. Pode-se observar que para temperaturas superiores a 500 °C, a inclinação da reta é menor do que para temperaturas inferiores, semelhantemente ao que acontece com o BCG20. Assim, podemos afirmar que a energia de ativação para altas temperaturas é menor que para baixas temperaturas, conseqüentemente, a resistência a condução de íons é menor a altas temperaturas. O valor calculado para as energias de ativação foram 0,28 eV para temperaturas superiores a 500 °C e 0,39 eV para temperaturas inferiores a 500 °C. Os valores de energia de ativação nesta magnitude eram esperados, tendo em vista que quanto maior a temperatura, maior é a mobilidade dos íons responsáveis pela condutividade, necessitando de menos energia para migrarem pelo eletrólito.

6. CONCLUSÕES

A preparação dos pós à base de cerato de bário ocorreu a partir do método dos precursores poliméricos. Este processo de síntese mostrou-se fácil e eficiente, possibilitando a obtenção de compostos com distribuição homogênea.

O BCG20 foi sinterizado a 1550 °C alcançando densidade aparente superior a 96 %. As análises de impedância indicaram o composto com alta condutividade protônica em temperaturas intermediárias, alcançando 30,60 mS/cm a 700 °C. De acordo com as medidas de estabilidade química em atmosfera de CO₂, o BCG20 não é estável, degradando-se em carbonato de bário e óxido de cério.

A inserção de zircônio no composto aumentou a estabilidade química frente ao CO₂ para a composição BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Gd_{0,2}O_{2,9}, porém dificultou o processo de sinterização, não permitindo obter amostras densas o suficiente abaixo de 1600 °C.

O elemento níquel inserido no composto permitiu a sinterização do BCZGN a 1300 °C por 3 horas com densidade aparente superior a 96 %, entretanto o composto não apresentou condutividade protônica suficiente para sua utilização como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido na faixa de temperatura estudada, devido a inserção de zircônio no material, tendo em vista que este possui menor condutividade comparado ao cério.

7. TRABALHOS APRESENTADOS

Este projeto de pesquisa resultou na publicação de trabalhos científicos, que serão listados a seguir:

- GARCIA, C. M.; HRENECHEN, J. M.; BERTON, M. A. C.; BONIFACIO, V. G. *Síntese e caracterização de cerâmica protônica para aplicação em células a combustível de óxido sólido*. Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell, Ubatuba, 2008.
- GARCIA, C. M.; HRENECHEN, J. M.; BERTON, M. A. C. *Caracterização eletroquímica de cerâmica com condução protônica*. 18º CBECiMat, Porto de Galinhas, 2008.
- HRENECHEN, J. M.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; GUSSO, C.; SANTOS, R. J.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. *Preparation and characterization of gadolinium doped barium cerate perovskite*. VII Encontro SBPMat, Guarujá, 2008.
- HRENECHEN, J. M.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; GUSSO, C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. *Caracterização e espectroscopia de impedância eletroquímica de cerato de bário dopado com gadolína*. XVII SIBEE, Fortaleza, 2009.
- GARCIA, C. M.; HRENECHEN, J. M.; BONIFACIO, V. G.; BERTON, M. A. C. *Síntese e caracterização de cerâmica protônica para aplicação em células a combustível de óxido sólido*. Revista Ciências exatas, v. 15, p. 1-8, 2009.

- HRENECHEN, J. M.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. *Síntese e estabilidade química de compostos a base de cerato de bário dopado*. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, 2010.
- BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; HRENECHEN, J. M. *Preparação, caracterização e propriedades elétricas de eletrólito sólido para célula a combustível de óxido sólido*. Revista Espaço Energia, v. 12, p. 17-21, 2010.

8. TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos voltados para a geração de energia sem poluição são merecedores de atenção especial, logo, o desenvolvimento de células a combustível e o estudo de propriedades de seus componentes é primordial.

Neste trabalho, propriedades de materiais a base de cerato de bário dopado com gadolínio tais como densificação, estabilidade química e condutividade protônica foram abordados. O BCG20 apresenta potencial para aplicação como eletrólito sólido em célula a combustível abastecida por hidrogênio. Entretanto, para células a combustível abastecidas com hidrocarbonetos ou alcoóis, as propriedades de cerâmicas a base de cerato de bário dopado não foram satisfatórios. Assim, o estudo de propriedades que possibilitam a aplicação do material para estes combustíveis se faz necessário.

Outras propriedades, como a condutividade para diferentes pressões de oxigênio, hidrogênio e vapor d'água também devem ser bem compreendidas e, portanto, poderiam ser estudadas.

Outro aspecto que pode ser estudado é a influência da indutância nos espectros de impedância nas amostras dopadas com níquel.

REFERÊNCIAS

- [1] Florio, D. Z.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R. **Materiais cerâmicos para células a combustível**. Cerâmica, v. 50, p. 275 – 290, 2004.
- [2] Fergus, J. W. **Electrolytes for solid oxide fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 162, p. 30 – 40, 2006.
- [3] Meulenberg, W. A.; Serra, J. M.; Schober, T. **Preparation of proton conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ thin films**. Solid State Ionics, v. 177, p. 2851-2856, 2006.
- [4] Lee, D. W.; Won, J. H.; Shim, K. Bo. **Low temperature synthesis of BaCeO_3 nano powders by the citrate process**. Materials Letters, v. 57, p. 3346-3351, 2003.
- [5] Lin, Hsin-Lung; Chiang, Ray-Kuang; Kuo, Chun-Lin; Chang, Chih-Wei. **Synthesis of BaCeO_3 powders by a fast aqueous citrate–nitrate process**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 353, p. 1188-1194, 2007.
- [6] Shima, D., et al. **The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolína-doped barium cerate**. Solid State Ionics, v. 97, p. 443-455, 1997.
- [7] Takeuchi, K., et al. **The crystals structures and phase transitions in Y-doped BaCO_3 : their dependence on Y concentration and hydrogen doping**. Solid State Ionics, v. 138, p. 63-77, 2000.
- [8] Souza, E. C. C.; Muccillo, R. **Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors**. Materials Research, v. 13, p. 385 – 394, 2010.
- [9] Iwahara, H. **High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides**. Materials, 1981.
- [10] Stoltz, S.; Wagner, C. **Protonic defects in oxides**. Physik. Chem. v. 70, p. 781, 1966.
- [11] Iwahara, H.; Esaka, T.; Uchida, H; Maeda, N. **Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production**. Solid State Ionics, v. 3-4, p. 359, 1981.
- [12] Lee, W.; Nowick, A. S.; Boatner, L. A. **Protonic conduction in acceptor-doped KTaO_3 crystals**. Solid State Ionics, v. 18-19, p. 989, 1986.
- [13] Norby, T.; Kofstad, P. **Proton and native-ion conductivities in Y_2O_3 at high temperatures**. Solid State Ionics, v. 20, p. 169, 1986.

- [14] Norby, T. **Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects.** Solid State Ionics, v. 125, p. 1 – 11, 1999.
- [15] Bonanos, N. **Transport properties and conduction mechanism in high temperature protonic conductors.** Solid State Ionics, v. 53-56, p. 967 – 974, 1992.
- [16] Nowick, A. S.; Du, Y. **High temperature proton conductors with perovskite-related structures.** Solid State Ionics, v. 77, p. 137 – 146, 1995.
- [17] Iwahara, H.; Yajima, T.; Hibino, T.; Ozaki, K.; Suzuki, H. **Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates.** Solid State Ionics, v. 61, p. 65 – 69, 1993.
- [18] Etsell, T. H.; Flengas, S. N. **Electrical properties of solid oxide electrolytes.** Chemical Reviews, v. 70, p. 339, 1970.
- [19] Matsumoto, H.; Shimura, T.; Iwahara, H.; Higuchi, T.; Yashiro, K.; Kaimai, A.; Kawada, T.; Mizusaki, J. **Hydrogen separation using proton-conducting perovskites.** Journal of Alloys and Compounds, v. 408-412, p. 456-462, 2006.
- [20] Kreuer, K. **Proton Conductivity: Materials and Applications.** Chem. Mater., v. 8, p. 610-641, 1996.
- [21] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Suzuki, M.; Sano, M. **A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO₃ with Pd-loaded FeO anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ cathode at low temperatures.** Journal of the Electrochemical Society, v. 149(11), p. A1503-A1508, 2002.
- [22] Ouzait, K.; Benlhachemi, A.; Benyaich, H.; Dallas, J.P.; Villain, S.; Musso, J.A.; Gavarr, J.R. **Electrical conductivity of BaCeO₃ synthesized by new sol-gel method.** M. J. Condensed Mater, v. 7, p. 94-97, 2006.
- [23] Longo, A; Giannici, F.; Balerna, A.; Ingraio, C.; Deganello, F.; Martorana, A. **Local environment of yttrium in Y-doped barium cerate compounds.** Chem. Mater., v. 18, p. 5782-5788, 2006.
- [24] Suksamai, W.; Metcalfe, I.S. **Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC.** Solid State Ionics, v. 178, p. 627-34, 2007.
- [25] Meulenberg, W.A.; Serra, J.M.; Schober, T. **Preparation of proton conducting BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ thin films.** Solid State Ionics, v. 177, p. 2851-2856, 2006.
- [26] Minh, Nguyen Q. **Ceramic fuel cell.** J. Am. Ceram. Soc., v. 76[3], p. 563-588, 1993.

- [27] Iwahara, H.; Asakura, Y.; Katahira K.; Tanaka, M. **Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics**. Solid State Ionics, v. 168, p. 299- 310, 2004.
- [28] Navrotsky, A.; Weidner, D. J. **Perovskite: a structure of great interest to geophysics and material science**. American Geophysical Union, 1989.
- [29] Knight, K. S. **Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO₃: results from time-of-light neutron powder diffraction investigations**. Solid State Ionics, v. 145, p. 275 – 294, 2001.
- [30] Ohara, S., Kawatsu, S.; Fukui, T. **Ionic conductivity of gadolinium-doped barium praseodymium oxide**. Solid State Ionics, v. 116, p. 331, 1999.
- [31] Yuan, W.; Liang, J.; Mao, L. **Protonic and Electronic Conductivities and Hydrogen Permeation of SrCe_{0.95-x}Zr_xTm_{0.05}O_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.40) Membrane**. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 18, p. 506 – 510, 2010.
- [32] Marion, S.; Groß, B.; Lind, K.; Grambole, D.; Herrmann, F.; Hempelmann, R. **Proton conducting Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}-H₂O: pressure-compositions isotherms in terms of Fermi-Dirac statistics, concentration and fuel-cell measurements, and impedance spectroscopy**. Solid State Ionics, v. 125, p. 107, 117, 1999.
- [33] Ouzait, K.; Benlhachemi, A.; Benyaich, H.; Dallas, J.P.; Villain, S.; Musso, J.A.; Gavarr, J.R. **Electrical conductivity of BaCeO₃ synthesized by new sol-gel method**. M. J. Condensed Mater, v. 7, p. 94-97, 2006.
- [34] Gusso, C. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}**. Dissertação de mestrado. UFPR, 2008.
- [35] Kuwano, J.; Kikushi, J.; Koga, S.; Kishi, K.; Saito, M. **Ionic conductivity in lanthanoid ion-doped BaCeLnO₃ electrolytes**. Solid State Ionics. V. 179, p. 1413 – 1416, 2008.
- [36] Ricote, S.; Bonanos, N.; Marco de Lucas, M. C.; Caboche, G. **Structural and conductivity of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ) at intermediates temperatures**. Journal of Power Sources, 2009.
- [37] Lu, J.; Wang, L. **Chemical stability of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres**. Journal of Rare Earths, v. 26, p. 505, 2008.
- [38] Haile, S. M.; Ryu, K. H. **Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions**. Solid State Ionics, v. 125, p. 355, 1999.
- [39] Irvine, J. T. S.; Azad, A. K. **Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites Ba(Ce,Zr)_{1-x}Sc_xO_{3-δ}**. Solid State Ionics, v. 178, p. 635, 2007.

- [40] Zhong, Z. **Stability and conductivity study of the $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ systems**. Solid State Ionics, v. 178, p.213, 2007.
- [41] Ma, X.; Dai, J.; Zhang, H.; Reisner, D. E. **Protonic conductivity nanostructured ceramis film with improved resistance to carbon dioxide at elevated temperatures**. Surface & Coatings Technology, v. 200, p.1252, 2005.
- [42] Tsiakaras, P.; Gorbova, E. **Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate**. Solid State Ionics, v. 179, p. 887, 2008.
- [43] Irvine, J. T. S.; Tao, S. **Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325 °C**. Journal of Solid State Chemistry, v. 180, p. 3493, 2007.
- [44] Zhao, H.; Zhang, C. **Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate-nitrate method**. International Journal of hydrogen energy, v. 34, p. 2739, 2009.
- [45] Ricote, S.; Bonanos, N. **Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate**. Solid State Ionics, v. 181, p. 694, 2010.
- [46] Costa, R.; Grunbaum, N. **On the use of NiO as sintering additive for $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$** . Solid State Ionics, v.180, p. 891, 2009.
- [47] Shima, D. **The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolína-doped barium cerate**. Solid State Ionics, v. 97, 443-455, 1997.
- [48] Takeuchi, K. **The crystals structures and phase transitions in Y-doped BaCO_3 : their dependence on Y concentration and hydrogen doping**. Solid State Ionics. v. 138, p.63-77, 2000.
- [49] Shi, Y. ; Cai, N. ; Çi, C. ; Bao, C. ; Croiset, E. ; Qian, J. ; Hu, Q. ; Wang, S. **Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models**. Journal of the Electrochemical Society, v. 155(3), p. B270-B280, 2008.
- [50] Huang, Q. ; Hui, R. ; Wang, B. ; Zhang, J. **A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis**. Electrochimica Acta, v. 52, p. 8144-8164, 2007.
- [51] Macdonald, D. **Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy**. Electrochimica Acta, 51, n. 8-9, p. 1376–1388, 2006.

- [52] Knight, K. **Space group and lattice constants for barium cerate and minor corrections to the crystal structures of crystal structures of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$** Journal of Materials Chemistry, v.4, p. 899-901, 1994.
- [53] Kai, J. **Low temperature preparation and fuel cell properties of rare earth doped barium cerate solid electrolytes.** Science in China, v. 42, 298-304, 1999.
- [54] Jacquin, M. **Flash combustion synthesis and characterization of nanosized proton conducting yttria doped-barium cerate.** Journal of New Materials for Electrochemical Systems, v.10, 243-248, 2007.
- [55] Coors, W.G., Readey, D.W. **Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy.** *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, p. 2637-2640, 2002.
- [56] Lu, J.; Wang, L.; Fan, L.; Li, Y.; Dai, L.; Guo, H. **Chemical stability of doped BaCeO_3 - BaZrO_3 solid solutions in different atmospheres.** Journal of Rare Earths, v. 26, p. 505, 2008.
- [57] Ciência dos materiais multimídia, Capítulo 17 – Sinterização. Tópico 17.9. Novos Processos de Sinterização.
<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=154>
- [58] Yamamoto, Osamu. **Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects.** Electrochemical Acta, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- [59] Virkar, Anil V. **A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation.** Journal of Power Sources, v. 172, p. 713-724, 2007.
- [60] Sun, Chunwen; Stimming, Ulrich. **Recent anode advances in solid oxide fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 171, p. 247-260, 2007.
- [61] Boer, B. **SOFC Anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttrium stabilised zirconia cermet electrodes.** Tese de doutorado, Universidade Twente, 1998.